

GeSn/GeSiSn ヘテロ構造の形成および 光電特性の制御に関する研究

福田 雅大

博士学位論文

GeSn/GeSiSn ヘテロ構造の形成および
光電特性の制御に関する研究

**Study on formation and control of optoelectronic
property of GeSn/GeSiSn heterostructures**

2019 年度

名古屋大学大学院工学研究科

物質科学専攻

福田 雅大

目次

第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.1.1 情報化社会の発展による消費電力の増大	1
1.1.2 Si系 ULSI への光電融合技術	1
1.1.3 光電融合技術に向けた IV 族半導体発光素子の開発	4
1.1.4 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ レーザーの室温動作に向けたキャリア閉じ込め構造	7
1.2 本研究の目的	10
1.3 本研究の概要	11
参考文献	12
第2章 試料作製および評価手法	17
2.1 試料作製	17
2.1.1 基板表面洗浄方法	17
2.1.2 分子線エピタキシン法	17
2.2 評価手法	19
2.2.1 反射高速電子線回折法	19
2.2.2 X線回折法	20
2.2.3 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の組成および歪率の同定法	23
2.2.5 フォトルミネッセンス法	24
参考文献	28
第3章 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ クラッド層によるヘテロ構造のエネルギーバンド構造および発光特性の制御	29
3.1 はじめに	29
3.2 実験方法	30
3.3 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の形成とエネルギーバンド構造	31
3.4 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の発光特性	42
3.5 まとめ	50

参考文献	52
第4章 歪緩和による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化	53
4.1 はじめに	53
4.2 実験方法	54
4.2.1 仮想 Ge 基板上への成長	54
4.2.2 イオン注入 Ge 基板上へのヘテロ構造の形成	54
4.3 仮想 Ge 基板上の歪緩和した二重ヘテロ構造の結晶構造評価	56
4.4 B イオン注入 Ge 基板上の歪緩和した二重ヘテロ構造の結晶構造評価	65
4.5 歪緩和二重ヘテロ構造の光学特性	69
4.6 まとめ	74
参考文献	75
第5章 歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接遷移化による直接遷移と高結晶性の両立	77
4.1 はじめに	77
5.2 実験方法	79
5.2.1 高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の形成	79
5.2.2 Sb ドープ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の形成	79
5.3 高 Sn 組成歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の形成と光学特性評価	80
5.4 Sb ドーピングによる $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の擬似的直接遷移化	86
5.5 Sb ドープ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を用いたヘテロ構造	90
5.6 まとめ	100
参考文献	101
第6章 結論	103
6.1 本研究の総括	103
6.1.1 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ クラッド層によるヘテロ構造のエネルギーバンド構造および発光特性の制御	103
6.1.2 歪緩和による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化	104
6.1.3 歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接遷移化による直接遷移と高結晶性の両立	105

6.2 今後の展望	106
参考文献	108
謝辞	109
研究業績リスト	111

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 情報化社会の発展による消費電力の増大

近年、情報化社会の発展に伴いパーソナルコンピュータやスマートフォン等のインターネットに接続される情報機器の数が増大してきた。この傾向は今後も続き、Cisco Systems によるとその増加率は情報機器全体で年率 10%と予測されている[1]。特に情報機器の中でも、昨今注目を集めている自動車の自動運転にも使用される Machine to Machine に関連する情報機器数は年率 19%で増加し、2022 年にはインターネットに接続される情報機器の半数を占めると予想されている。

この情報機器の増大に伴い、消費電力や情報量は増加すると考えられる。図 1.1(a)および(b)に国立研究開発法人科学技術振興機構による情報量および消費電力の推移予想を示す[2]。消費電力および情報量ともに劇的に増大すると予想されている。今後の情報化社会の持続的な発展には、情報機器の低消費電力化や通信量の大容量化が必要とされる。この要求を満たすには、情報機器を構成する超々大規模集積回路 (Ultra Large Scale Integrated circuit: ULSI) の性能向上が必要である。

1.1.2 Si 系 ULSI への光電融合技術

ULSI は、金属-絶縁膜-半導体電界効果トランジスタ (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor: MOSFET) とこれらをつなぐ配線から構成されている。この MOSFET の性能向上は電界一定スケールリング則[3]に従って行われてきた。スケールリングファクターを k とすると、電界一定スケールリング則では、電界を一定に保つという条件のもと素子寸法を $1/k$ に縮小することで、電流、電圧および電気容量は $1/k$ となる。つまり、消費電力は $1/k^2$ 、回路遅延は $1/k$ となり、微細化により MOSFET の低消費電力化や高速化が達成されてきた。また、集積密度は k^2 となり製造コストも削減できる。

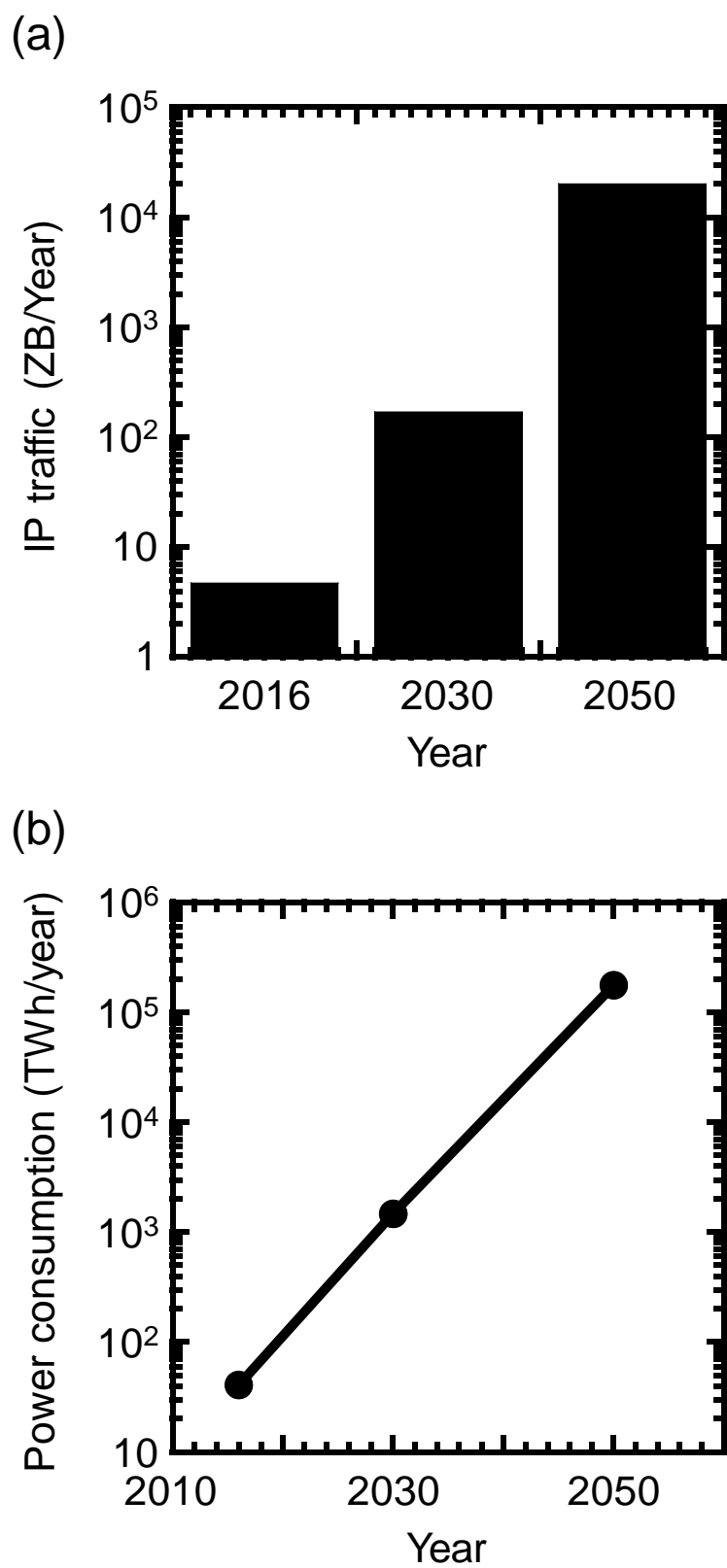


図 1.1 (a) 情報量および(b) 消費電力の予想[2]。

近年では、微細化に加えて、微細化によらないテクノロジーブースターといわれる技術が導入された。インテル社では、2003 年にチャネルへの歪印加技術が導入された[4]。さらに 2007 年には、high-k/メタルゲート[5]が導入され、2011 年には立体構造 (Tri-gate) 化[6]が行われ、MOSFET の更なる性能向上が図られている。

加えて、ULSI の高性能化には配線を用いた信号伝達技術の性能向上も必要不可欠である。これまで、配線材料には銅に代表される金属が用いられてきた。金属配線においても高集積化は配線幅の縮小により行われ、通信量の増大を行ってきた。しかし、配線の縮小化により電気抵抗は増加するため、電気抵抗と寄生容量の積で決定される遅延時間は増大してしまう。この傾向は特に配線長の長いグローバル配線において顕著であり、250 nm 世代から回路全体の遅延時間に影響を与えるようになってきた[7]。つまり金属配線において高集積化と高速動作の両立は難しい[8]。また、配線の微細化により、エレクトロマイグレーションが発生し配線の断線が発生してしまう。信号伝達に関わる消費電力も、MOSFET と同様の微細化による低消費電力化は難しいとされ、特に長距離通信において多くの電力を通信に消費していた[9]。現在では、短距離通信においてもこの消費電力の問題に直面している。以上のことから、今後の ULSI の通信量の増大と低消費電力化の両立には金属配線に変わる新たな配線技術の導入が必要とされる。

この要求を満たす新技術として現在の ULSI に光学素子を集積する光電融合が提案されている[9–12]。既存の金属配線が光配線に変わることにより、消費電力の低減や素子の小型化、低消費電力化、多波長通信による通信量増大が期待できる。図 1.2 に光電融合の概略図を示す。この技術の実現には、Si プラットフォーム上に相補型 MOS (Complementary MOS: CMOS) トランジスタと導波路、変調器、受光素子、および発光素子を混載させる必要がある。これらの素子は、既存の Si プロセスとの親和性から Si と同じ IV 族元素であることが好ましい。これまでに、導波路の材料としては SiO₂[13]が報告されている。また、Si と同じ IV 族元素である Ge を用いた導波路も報告されており、横方向成長に高品質化がなされている[14]。変調器に関しても Si を用いたものが数多く報告されており、素子の最適化や pipin ダイオードの採用等により高速化や高効率化、低損失化が実現されてきた[15, 16]。受光素子に関しては、Ge を用い

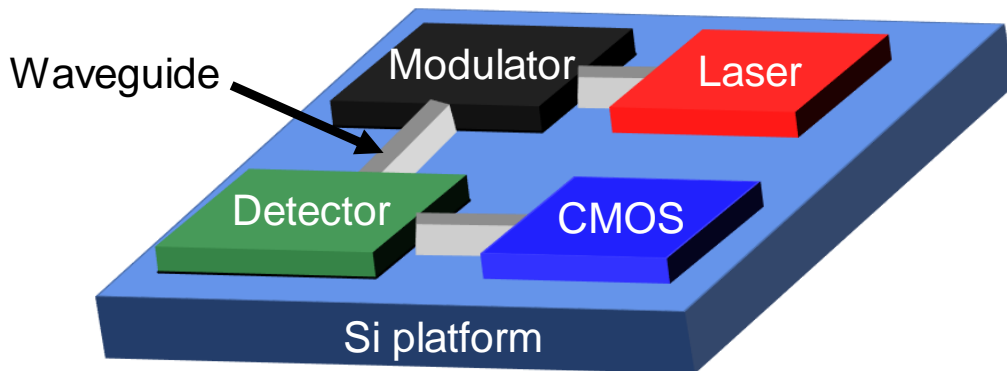


図 1.2 Si プラットフォーム上への光電融合の概略図。

た高効率化が進められてきた[17]。

さらに、IV 族混晶である $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ も注目を集めている。Oehme らは、Sn の添加による受光感度の改善を報告している[18]。Sn 組成を 4%とすることで Ge に比べてエネルギーバンドが狭小化し、受光感度のピーク波長が 310 nm 高波長側にシフトする。その結果、波長 1600 nm の光に対する受光感度は Ge と比較して約 10 倍となる。Gassenq らは、Sn 組成を 9%に増加させることで検出限界を 2.2 μm まで拡張した[19]。

以上に述べたように、Siプラットフォーム上での光電融合技術の実現に向けて、発光素子以外の集積は既存の Si プロセスとの親和性の高い IV 族元素により実現でき、多くの素子で既に実用段階にある[20]。

1.1.3 光電融合技術に向けた IV 族半導体発光素子の開発

1.1.2 節で述べたように、発光素子以外の光学素子は実用段階のものが多い。光電融合技術の確立には発光素子の集積が課題として残されている。発光効率の観点から、発光素子には直接遷移型半導体を用いた半導体レーザーが要求される。間接遷移型半導体では電子と正孔が再結合する際にフォノンによる運動量の変化を要するため、発光効率は低い。これに対して、直接遷移型半導体の場合はフォノンの介在が必要ないため再結合確率が高く、発光効率が低い。この要求を満たす材料として III-V 族化合物半導体が注目されており、InP[21]

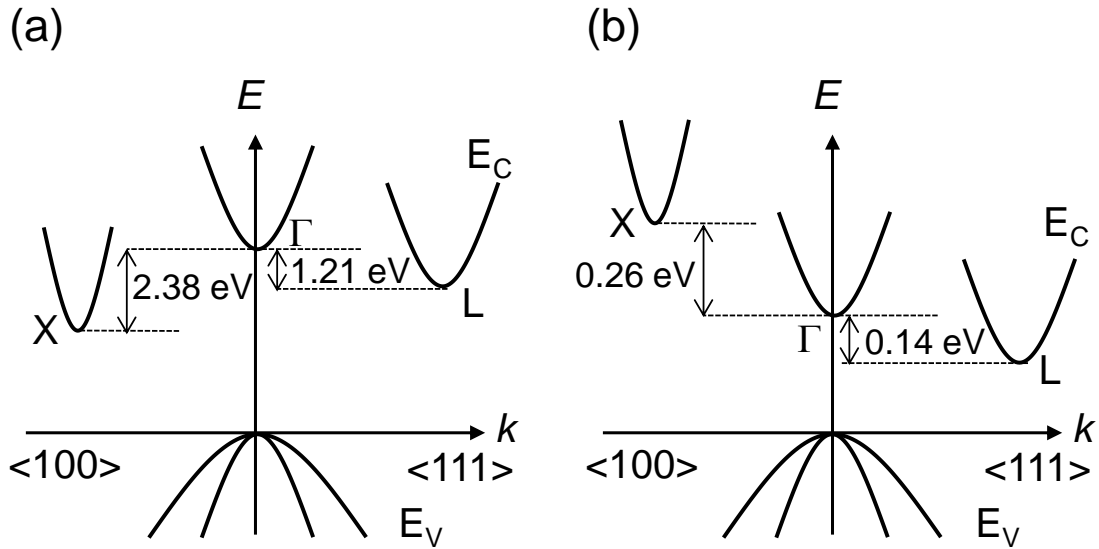


図 1.3 (a) Si および(b) Ge のエネルギーバンド図[24]。

や GaN/AlN、InGaN/AlN[22]、InAs/GaAs[23]等、様々な材料が報告されている。しかし、一般的に III-V 族半導体の Si 上への直接形成は高い転位密度が問題となる。また、IV 族元素である Si に対し III-V 族半導体はドーパントとなり、Si プロセスとの親和性に課題がある。貼り合せ技術も検討されているが、プロセスの煩雑さや微細化に不向きである点が問題とされる。

Si プラットフォーム上への集積の観点からは、Si プロセスとの親和性の高い IV 族半導体を用いた発光素子の形成が望ましい。図 1.3(a)および(b)に IV 族半導体である Si および Ge のエネルギーバンド図を示す[24]。Si においては X 点、Ge においては L 点が伝導帯の最下点となっており間接遷移型半導体であり、発光素子応用に必要不可欠な高い発光効率は期待できない。Si プロセスとの高い親和性と直接遷移型半導体による高発光効率の 2 つを同時に満たす発光素子の開発が必要である。

この要求を満たす半導体材料として歪 Ge[25]や IV 族元素である Si や Ge、Sn からなる $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 二元混晶半導体が注目を集めている[26–31]。歪 Ge の場合、二軸伸長歪を印加することで L 点よりも Γ 点の方が急速に低エネルギー側にシフトすることで直接遷移化する。しかし、Ge の直接遷移化には 1.7%と非常に大きな伸長歪を印加する必要がある[25]。一方で、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ や $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ は無歪でも直接遷移化できる。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の場合の Sn 導入

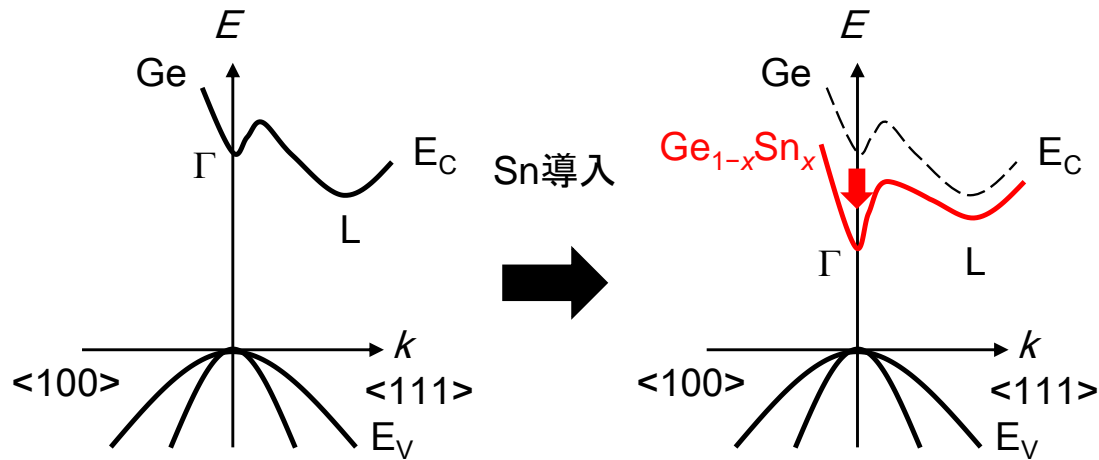


図 1.4 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の Sn 導入によるエネルギーバンド構造の変調。

によるエネルギーバンド構造の変調を図 1.4 に示す。Sn の Γ 点は L 点より低エネルギー側に存在する[32]。そのため、図 1.3(b)に示したように Ge 単体では間接遷移型半導体であるが、Sn の添加により L 点に比べ Γ 点の方が急激に低エネルギー側にシフトし、直接遷移型半導体になる。

$\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ に関しては、理論計算から Sn 組成 50%以上とすることで間接遷移から直接遷移に変わると予測されている[31]。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ についてもエネルギーバンド構造に関する報告は多数なされており、理論計算に従えば、報告により違いがあるものの、無歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ において Sn 組成が 6～11%で直接遷移型となる[33–35]。この Sn 組成は $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ と比較し 1/5～1/8 程度と非常に小さい。Si および Ge 中の Sn の平衡固溶限はそれぞれ 0.1%[36]および 1%[37]であり、結晶成長の観点から $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ よりも $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の方が優位と言える。加えて、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ に関しては Sn 組成の制御によりエネルギーバンドギャップを変調でき、直接遷移型としたまま発光波長を 1.8 μm 以上の中赤外領域で制御できると予測されている[33]。また、伸長歪を印加することで直接遷移化に必要な Sn 組成が低減できると予測されており、その伸長歪は Ge 単体伸長歪を印加して直接遷移化させる場合と比べて小さい[34]。一方で、圧縮歪を有していると直接遷移化に必要な Sn 組成は増大する[34]。例えば Ge に $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を pseudomorphic に成長した場合では、直接遷移化に要する Sn 組成は 17%であると予測されている[38]。この場合でも

$\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 直接遷移化に必要な Sn 組成よりも低い。上記のような特性から、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ は光電融合に向けた発光素子として非常に有望な候補であると言える。

これまでに、数多くの $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の発光特性に関する報告がなされてきた。Grzybowski らは、Si 基板上に Sn 組成が 0～9% の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を形成し、発光特性を評価した[39]。Sn 組成が増大するに従い、フォトルミネッセンス (Photoluminescence: PL) ピークが低エネルギー側にシフトした。この結果は、Sn 組成の制御によりエネルギーバンドギャップを変調できることを実験的に示したものである。Ghetmiri らも同様に様々な Sn 組成を有する $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の PL スペクトルを取得し、さらに得られた PL スペクトルを直接遷移および間接遷移由来の成分に分離した[40]。その結果、Sn 組成 7% において Γ 点は L 点のわずか 0.012 eV 高エネルギー側に存在し、Sn 組成が 7% をわずかに超えたところで間接遷移型から直接遷移型に変化すると示唆された。

近年では $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を用いた発光ダイオードの形成が報告されている[41]。さらに、低温において光励起による Ge_{1-x}Sn からのレーザー発振も報告されている。Wirths らは、Ge/Si 上に形成した Sn 組成 12.6% の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ から 90 K の低温において光励起によるレーザー発振を報告している[42]。また、Al-Kabi らは 2 段階成長法により高品質化した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を用いた Ge/ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ /Ge/Si 構造により 110 K においてレーザー発振に成功した[43]。さらに、Stange らは Ge/Si 上に形成した Sn 組成 12.5% の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ をマイクロディスク加工することでレーザー発振温度を 130 K に上昇させた[44]。しかし、未だ室温でのレーザー発振は実現されておらず、レーザー発振の励起光密度の閾値も高い。また、電流注入によるレーザー発振は実現されていない。発光素子集積に応用可能な IV 族半導体レーザーの実現には、これらの課題を解決する必要がある。

1.1.4 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ レーザーの室温動作へ向けたキャリア閉じ込め構造

レーザー素子の室温動作の先駆的な研究として III-V 族半導体が挙げられる。III-V 族半導体においては、ヘテロ構造の形成により室温での連続レーザー発振が達成された[45]。また、レーザー発振の閾値電流密度もヘテロ構造や量子井戸構造の導入により低減されてきた[46]。このような III-V 族半導体レーザーの例を参考にすると、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ レーザーの室温動作

にはクラッド層を導入し、ヘテロ構造の形成によるキャリア閉じ込め構造の形成が必要と考えられる。

このヘテロ構造への要求を図 1.5 に示しており、主に2つ存在する。1つ目の要求としては、**type-I** のエネルギーバンド構造が挙げられる。**type-I** のエネルギーバンド構造とは、エネルギーバンドギャップの小さい層(発光素子の場合活性層)とバンドギャップの大きい層(クラッド層)からなり、エネルギーバンドギャップの小さい層の価電子帯はエネルギーバンドギャップの大きい層の価電子帯より高エネルギー側、伝導帯は低エネルギー側に存在している構造である。**type-I** のエネルギーバンド構造でない場合、電子と正孔を同時に活性層に閉じ込めることができず、発光効率の低下を招く。

2つ目の要求は、図 1.5 に示した価電子帯および伝導帯端オフセット量(ΔE_V および ΔE_C) が電子および正孔の運動エネルギー $k_B T$ ($=26 \text{ meV}$ @ 300 K) より大きいことである。ここで k_B はボルツマン定数、 T は温度である。 ΔE_V および ΔE_C が 26 meV より小さい場合、**type-I** のエネルギーバンド構造であっても電子や正孔が活性層からクラッド層に逃げ出すため閉じ込めることができない。

近年、キャリア閉じ込め構造の形成を目指した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ 多重量子井戸構造の形成と光学特性が報告された[47]。しかし、 ΔE_C が小さいため効果的なキャリア閉じ込めが達成されな

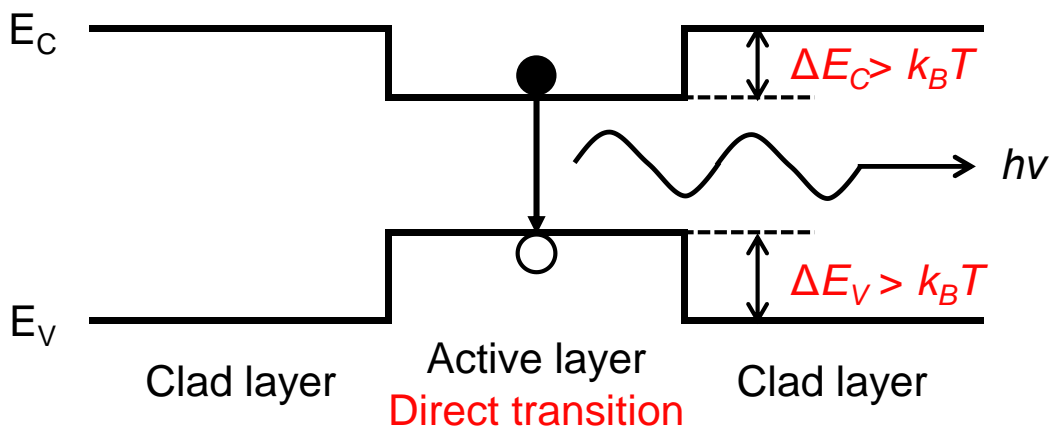


図 1.5 キャリア閉じ込めに向けたヘテロ構造への要求。

かった。効果的なキャリア閉じ込め構造を形成するためのクラッド層の材料として IV 族元素のみからなる $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 三元混晶が提案されており、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造のエネルギーバンド構造に関する多くの理論計算が報告されている[48–50]。クラッド層を $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ とすると、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造において type-I のエネルギーバンド構造と 26 meV を超える ΔE_V および ΔE_C の両立が達成できると予測されている。また、我々の研究グループにおいて Yamaha らは、歪率の小さい $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}$ ヘテロ構造のエネルギーバンド構造を分光的手法により実験的に調査した[51]。Si および Sn 組成の制御により $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ のエネルギーバンド構造を変調できる。特に、Sn 組成 8%、Si 組成 28%以上とすることで価電子帯および伝導帯端の双方で 100 meV を超える大きなエネルギーバンドオフセット量が実証されており、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ に対しても大きなエネルギーバンドオフセットが期待できる。この傾向は、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の Si および Sn の組成比を $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の格子定数が Ge と同等となる Si/Sn=3.7 とした際の理論計算[52, 53]の傾向と概ね一致している。

近年、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 多重量子井戸構造の形成が報告された[54]。しかし、Si および Sn 組成を同時に高組成化できず低 Si 組成化してしまった結果、十分なエネルギーバンドオフセット量を実現できず、効果的なキャリア閉じ込め効果は得られなかった。この低組成化は、多重量子井戸構造形成に化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法を用いており、その際に使用する Si および Sn の原料ガスの反応温度の違いに起因していると考えられる。効果的なキャリア閉じ込めの実現には高 Si および Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ を有する $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造の形成が必要である。

これに加えて、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を直接遷移化する必要がある。1.1.3 節で述べたように $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接遷移化には、無歪かつ Sn 組成を 9%程度にする、または Ge 上に Sn 組成 17%程度の高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を pseudomorphic に成長させることが望まれる。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造中の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を無歪にするためには、下層の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の歪を緩和させ無歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ と同等の格子定数にする必要があり、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の歪緩和技術の確立が要求される。この技術としては、過去に IV 族混晶である $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の歪緩和技術として報告されているイオン注入による基板への欠陥の意図的な導入[55]や我々のグループで $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の歪緩和

技術として報告している仮想 Ge 基板[56]が有効であると考えられる。また、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の擬似的な直接遷移化も候補の 1 つとなる。間接遷移である $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ に n 型ドーピングを施すことで電子密度が増大し、伝導帯の最下点ではない Γ 点にも電子が占有できるようになり、擬似的に直接遷移化する。これは既に Ge において報告されている[57]。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ は Ge と比較して L 点と Γ 点の伝導帯のエネルギー差が小さくなるため、より多くの電子が Γ 点を占有し効果的に擬似的に直接遷移化できると考えられる。以上に述べたように、IV 族半導体レーザーの実現にはキャリア閉じ込め構造の導入と(擬似的)直接遷移化技術の融合が必要不可欠である。

1.2 本研究の目的

本研究では、Si プラットフォーム上への光電融合の実現への最大の課題である発光素子の形成の要素技術の確立を目的とする。発光素子材料として既存の Si プロセスとの高い親和性を有する IV 族元素のみからなる $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y$ ヘテロ構造に着目した。

効果的なキャリア閉じ込め構造の形成には、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y$ の高 Si 組成化が必要である。本研究では、ヘテロ構造の形成手法として物理的な成膜手法である分子線エピタキシ (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法を用いて高 Si 組成 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y$ を有する $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の形成を目指す。加えて、形成したヘテロ構造を用いて、今まで実験的に明らかにされていなかった $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y$ ヘテロ構造のエネルギーバンド構造を解明する。また、発光素子応用のためには、光学特性の評価は必要不可欠である。そこで、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y$ 層のエネルギーバンド構造や $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の結晶性が二重ヘテロ構造の結晶性に与える影響を調査する。

$\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の歪緩和による直接遷移化のために、下地となる $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y$ 層の歪緩和による大格子定数化を目指す。イオン注入 Ge 基板および仮想 Ge 基板上への歪緩和 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造を検討する。仮想 Ge 基板を用いた手法においては、はじめに仮想 Ge 基板が $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y$ 層の歪緩和に及ぼす影響を明らかにする。その結果を踏まえて歪緩和ヘテロ構造を形成する。イオン注入法を用いた手法については、

過去の $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の報告[55]を参考にイオン注入 Ge 基板を作製する。形成した二重ヘテロ構造の結晶構造や光学特性を調査し、歪緩和による二重ヘテロ構造中の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接遷移化を実証する。

加えて、歪緩和によらない $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接遷移化も検討する。具体的な手法として Ge 基板上への高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の pseudomorphic な形成や、高濃度の n 型ドーピングの効果を検証する。高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を用いた二重ヘテロ構造では、形成中の Sn 析出が懸念されるため、最上層の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の形成条件の最適化を行う。n 型ドーピングに関しては、ドーピングが光学特性に与える影響を調査する。また、ドーピングに伴いフェルミ準位が移動するため、二重ヘテロ構造形成の際にエネルギーバンド構造を詳細に考慮する必要がある。そのため、クラッド層へもドーピングを施しエネルギーバンド構造と光学特性の関係を調査する。

1.3 本研究の概要

第 2 章では、試料作製および評価手法について述べる。第 3 章では、Ge 基板上に $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造を形成し、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層がエネルギーバンド構造および光学特性に与える影響について述べる。第 4 章では、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化に向けた歪緩和 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を有する二重ヘテロ構造の形成と光学特性について述べる。第 5 章では、高い結晶性と直接遷移化の両立に向けた歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接遷移化について述べる。第 6 章では、本研究の総括および今後の展望を述べる。

なお、本論文の研究成果の一部は、著者自身らによる研究報告に基づくものである[58–61]。

参考文献

- [1] Cisco Visual Networking Index (VNI) : 予想とトレンド、2017~2022 年
[https://www.cisco.com/c/ja_jp/solutions/collateral/service-provider/visual-networking-index-vni/white-paper-c11-741490.html].
- [2] 国立研究開発法人科学技術振興機構 低炭素社会戦略センター、低炭素社会の実現に向けた技術および経済・社会の定量的シナリオに基づくイノベーション政策立案のための提案書 技術普及編 情報社会の進展がエネルギー消費に与える影響 (Vol.1) –IT 機器の消費電力と将来予測– (2019).
- [3] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, H. N. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous, and A. R. Leblanc, IEEE J. Solid-State Circuits **9**, 256 (1974).
- [4] T. Ghani, M. Armstrong, C. Auth, M. Bost, P. Charvat, G. Glass, T. Hoffmann, K. Johnson, C. Kenyon, J. Klaus, B. McIntyre, K. Mistry, A. Murthy, J. Sandford, M. Silberstein, S. Sivakumar, P. Smith, K. Zawadzki, S. Thompson and M. Bohr, IEDM Tech. Dig., p.978 (2003).
- [5] K. Mistry, C. Allen, C. Auth, B. Beattie, D. Bergstrom, M. Bost, M. Brazier, M. Buehler, A. Cappellani, R. Chau, C.-H. Choi, G. Ding, K. Fischer, T. Ghani, R. Grover, W. Han, D. Hanken, M. Hattendorf, J. He, J. Hicks, R. Heussner, D. Ingerly, P. Jain, R. James, L. Jong, S. Joshi, C. Kenyon, K. Kuhn, K. Lee, H. Liu, J. Maiz, B. McIntyre, P. Moon, J. Neiryneck, S. Pae, C. Parker, D. Parsons, C. Prasad, L. Pipes, M. Prince, P. Ranade, T. Reynolds, J. Sandford, L. Shifren, J. Sebastian, J. Seiple, D. Simon, S. Sivakumar, P. Smith, C. Thomas, T. Troeger, P. Vandervoorn, S. Williams, K. Zawadzki, IEDM Tech. Dig., p.247 (2007).
- [6] M. Bohr and K. Mistry, Intel's Revolutionary 22 nm Transistor Technology, [https://simplecore.intel.com/newsroom/wp-content/uploads/sites/11/2011/05/22nm-Details_Presentation.pdf].
- [7] 吉川公磨, 応用物理 **68**, 1215 (1999).
- [8] I. L. Markov, Nature **512**, 147 (2014).
- [9] D. A. B. Miller, J. Lightwave Technol. **35**, 346 (2017).
- [10] L. Tsybeskov, D. J. Lockwood, and M. Ichikawa, Proc. IEEE **97**, 1161 (2009).
- [11] D. A. B. Miller, Proc. IEEE **97**, 1166 (2009).
- [12] Y. Arakawa, T. Nakamura, Y. Urino, and T. Fujita, IEEE Commun. Mag. **51**, 72 (2013).
- [13] A. Politi, M. J. Cryan, J. G. Rarity, S. Yu, and J. L. O'Brien, Science **320**, 646 (2008).
- [14] K. Oda, T. Okumura, J. Kasai, S. Kako, S. Iwamoto, and Y. Arakawa, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 04EH06 (2016).
- [15] L. Liao, D. Samara-Rubio, M. Morse, A. Liu, and D. Hodge, D. Rubin, U. Keil, and T. Franck, Opt. Express **13**, 3129 (2005).

- [16] M. Ziebell, D. Marris-Morini, G. Rasigade, J.-M. Fédéli, P. Crozat, E. Cassan, D. Bouville, and L. Vivien, *Opt. Express* **20**, 10591 (2012).
- [17] J. Michel, J. Liu, and L. C. Kimerling, *Nat. Photonics* **4**, 527 (2010).
- [18] M. Oehme, M. Schmid, M. Kaschel, M. Gollhofer, D. Widmann, E. Kasper, and J. Schulze, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 141110 (2012).
- [19] A. Gassenq, F. Gencarelli, J. Van Campenhout, Y. Shimura, R. Loo, G. Narcy, B. Vincent, and G. Roelkens, *Opt. Exp.* **20**, 27297 (2012).
- [20] 馬場俊彦, 電子情報通信学会誌 **94**, 1037 (2011).
- [21] Z. Wang, B. Tian, M. Pantouvaki, W. Guo, P. Absil, J. Van Campenhout, C. Merckling, and D. Van Thourhout, *Nat. Photonics* **9**, 837 (2015).
- [22] J. Sellés, V. Crepel, I. Roland, M. El Kurdi, X. Checoury, P. Boucaud, M. Mexis, M. Leroux, B. Damilano, S. Rennesson, F. Semond, B. Gayral, C. Brimont, and T. Guillet, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 231101 (2016).
- [23] H. Liu, T. Wang, Q. Jiang, R. Hogg, F. Tutu, F. Pozzi, and A. Seeds, *Nat. Photonics* **5**, 416 (2011).
- [24] O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook* 3rd edition, (Springer, Heidelberg, 2004).
- [25] Y. Huo, H. Lin, R. Chen, M. Makarova, Y. Rong, M. Li, T. I. Kamins, J. Vuckovic, and J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 011111 (2011).
- [26] R. Soref, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **12**, 1678 (2006).
- [27] J. Kouvetakis, J. Menendez, and A.V. G. Chizmeshya, *Annu. Rev. Mater. Res.* **36**, 497 (2006).
- [28] S. Zaima, O. Nakatsuka, N. Taoka, M. Kurosawa, W. Takeuchi, and M. Sakashita, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 043502 (2015).
- [29] M. Kurosawa, M. Kato, T. Yamaha, N. Taoka, O. Nakatsuka, and S. Zaima, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 171908 (2015).
- [30] M. Kurosawa, M. Kato, K. Takahashi, O. Nakatsuka, and S. Zaima, *Appl. Phys. Lett.* **111**, 192106 (2017).
- [31] Y. Nagae, M. Kurosawa, S. Shibayama, M. Araidai, M. Sakashita, O. Nakatsuka, K. Shiraishi, and S. Zaima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 08PE04 (2016).
- [32] S. Bloom and T. K. Bergstresser, *Solid State Commun.* **6**, 465 (1968).
- [33] G. Sun, R. A. Soref, and H. H. Cheng, *J. Appl. Phys.* **108**, 033107 (2010).
- [34] S. Gupta, B. Magyari-Köpe, Y. Nishi, and K. C. Saraswat, *J. Appl. Phys.* **113**, 073707 (2013).
- [35] Y. Chibane and M. Ferhat, *J. Appl. Phys.* **107**, 053512 (2010).
- [36] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **5**, 273 (1984).
- [37] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams* **5**, 265 (1984).
- [38] A. A. Tonkikh, C. Eisenschmidt, V. G. Talalaev, N. D. Zakharov, J. Schilling, G. Schmidt, and P. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 032106 (2013).

- [39] G. Grzybowski, R. T. Beeler, L. Jiang, D. J. Smith, J. Kouvetakakis, and J. Menéndez, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 072105 (2012).
- [40] S. A. Ghetmiri, W. Du, B. R. Conley, A. Mosleh, A. Nazzal, G. Sun, R. A. Soref, J. Margetis, J. Tolle, H. A. Naseem, and S.-Q. Yu, *J. Vac. Sci. Technol., B* **32**, 060601 (2014).
- [41] J. D. Gallagher, C. L. Senaratne, P. Sims, T. Aoki, J. Menéndez, and J. Kouvetakakis, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 091103 (2015).
- [42] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonik, M. Luysberg, S. Chiussi, J. M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, and D. Grützmacher, *Nat. Photonics* **9**, 88 (2015).
- [43] S. Al-Kabi, S. A. Ghetmiri, J. Margetis, T. Pham, Y. Zhou, W. Dou, B. Collier, R. Quinde, W. Du, A. Mosleh, J. Liu, G. Sun, R. A. Soref, J. Tolle, B. Li, M. Mortazavi, H. A. Naseem, and S.-Q. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 171105 (2016).
- [44] D. Stange, S. Wirths, R. Geiger, C. Schulte-Braucks, B. Marzban, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Zabel, T. Stoica, J. M. Hartmann, S. Mantl, Z. Ikonik, D. Grützmacher, H. Sigg, J. Witzens, and D. Buca, *ACS Photonics* **3**, 1279 (2016).
- [45] I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Foy, and S. Sumski, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 109 (1970).
- [46] Z. Alferov, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **6**, 832 (2000).
- [47] D. Stange, N. von den Driesch, D. Rainko, C. Schulte-Braucks, S. Wirths, G. Mussler, A. T. Tiedemann, T. Stoica, J. M. Hartmann, Z. Ikonik, S. Mantl, D. Grützmacher, and D. Buca, *Opt. Exp.* **24**, 1358 (2016).
- [48] G. Sun G, R. A. Soref, and H. H. Cheng, *Opt. Exp.* **18**, 19957 (2010).
- [49] R. Ranjan and M. K. Das, *Opt. Quant. Electron.* **48**, 201 (2016).
- [50] D. Rainko, Z. Ikonik, N. Vukmirović, D. Stange, N. von den Driesch, D. Grützmacher, and D. Buca, *Scientific Reports* **8**, 15557 (2018).
- [51] T. Yamaha, S. Shibayama, T. Asano, K. Kato, M. Sakashita, W. Takeuchi, O. Nakatsuka, and S. Zaima, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 061909 (2016).
- [52] M. Jaros, *Phys. Rev. B* **37**, 7112 (1988).
- [53] P. Moontragoon, R. A. Soref, and Z. Ikonik, *J. Appl. Phys.* **112**, 073106 (2012).
- [54] D. Stange, N. von den Driesch, D. Rainko, S. Roesgaard, I. Povstugar, J.-M. Hartmann, T. Stoica, Z. Ikonik, S. Mantl, D. Grützmacher, and D. Buca, *Optica* **4**, 185 (2017).
- [55] K. Sawano, Y. Hirose, Y. Ozawa, S. Koh, J. Yamanaka, K. Nakagawa, T. Hattori, and Y. Shiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L735 (2003).
- [56] Y. Shimura, S. Takeuchi, N. Tsutsui, O. Nakatsuka, A. Sakai, and S. Zaima, *Solid State Electron.* **60**, 84 (2011).
- [57] X. Sun, J. Liu, L. C. Kimerling, and J. Michel, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 011911 (2009).
- [58] M. Fukuda, T. Yamaha, T. Asano, S. Fujinami, Y. Shimura, M. Kurosawa, O. Nakatsuka, and

- S. Zaima, Mater. Sci. Semicond. Proc. **70**, 156 (2017).
- [59] M. Fukuda, K. Watanabe, M. Sakashita, M. Kurosawa, O. Nakatsuka, and S. Zaima, , Semicond. Sci. Technol. **32**, 104008 (2017).
- [60] M. Fukuda, D. Rainko, M. Sakashita, M. Kurosawa, D. Buca, O. Nakatsuka, and S. Zaima, Semicond. Sci. Technol. **33**, 124018 (2018).
- [61] M. Fukuda, D. Rainko, M. Sakashita, M. Kurosawa, D. Buca, O. Nakatsuka, and S. Zaima, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SIIB23 (2019).

第2章 試料作製および評価手法

2.1 試料作製

2.1.1 基板表面清浄化方法

Si 基板、Ge 基板、および仮想 Ge 基板上への薄膜のエピタキシャル成長には、化学洗浄および真空中での熱処理による基板表面の清浄化が必要である。以下に清浄化手法の詳細を述べる。

初めに、Si 基板表面の化学洗浄方法について述べる。基板表面の有機物除去のために、Si 基板を 40 °C に加熱したアンモニア溶液 (H_2O_2 : NH_4OH : H_2O =6: 1: 20) に 15 分間浸漬した。その後、Si 基板を超純水により 10 分間オーバーフローを施し、 N_2 ブローにより基板表面の乾燥を行った。

次に Ge 基板および仮想 Ge 基板表面の化学洗浄方法について述べる。基板を超純水で 10 分間オーバーフローした後、自然酸化膜および表面の重金属を除去するために、アンモニア溶液 (NH_4OH : H_2O = 1: 4) に 5 分間浸漬した。再び超純水で 10 分間オーバーフローを施し、硫酸溶液 (H_2SO_4 : H_2O = 1: 7) に 2 分間浸漬した。最後に、超純水で 10 分間オーバーフローを施し、 N_2 ブローにより基板表面の乾燥を行った。

最後に 3 種類の基板に対する熱処理について述べる。それぞれの基板に対する化学洗浄を行った後、基板を固体ソース分子線エピタキシ装置の試料交換へ導入し、成長室に搬送した。成長室では、真空中において Si 基板は 600 °C、10 分間および 850 °C、15 分間、Ge および仮想 Ge 基板は 430 °C、30 分間熱処理を施した。これにより、基板に含まれる水分等が取り除かれ、同時に清浄表面が形成される。清浄表面形成の確認は、反射高速電子線回折によりそれぞれ基板表面特有の構造に由来する回折パターンを観察することで行った。

2.1.2 分子線エピタキシ法

本研究では、仮想 Ge 基板、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 、および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長を固体ソース分子線エ

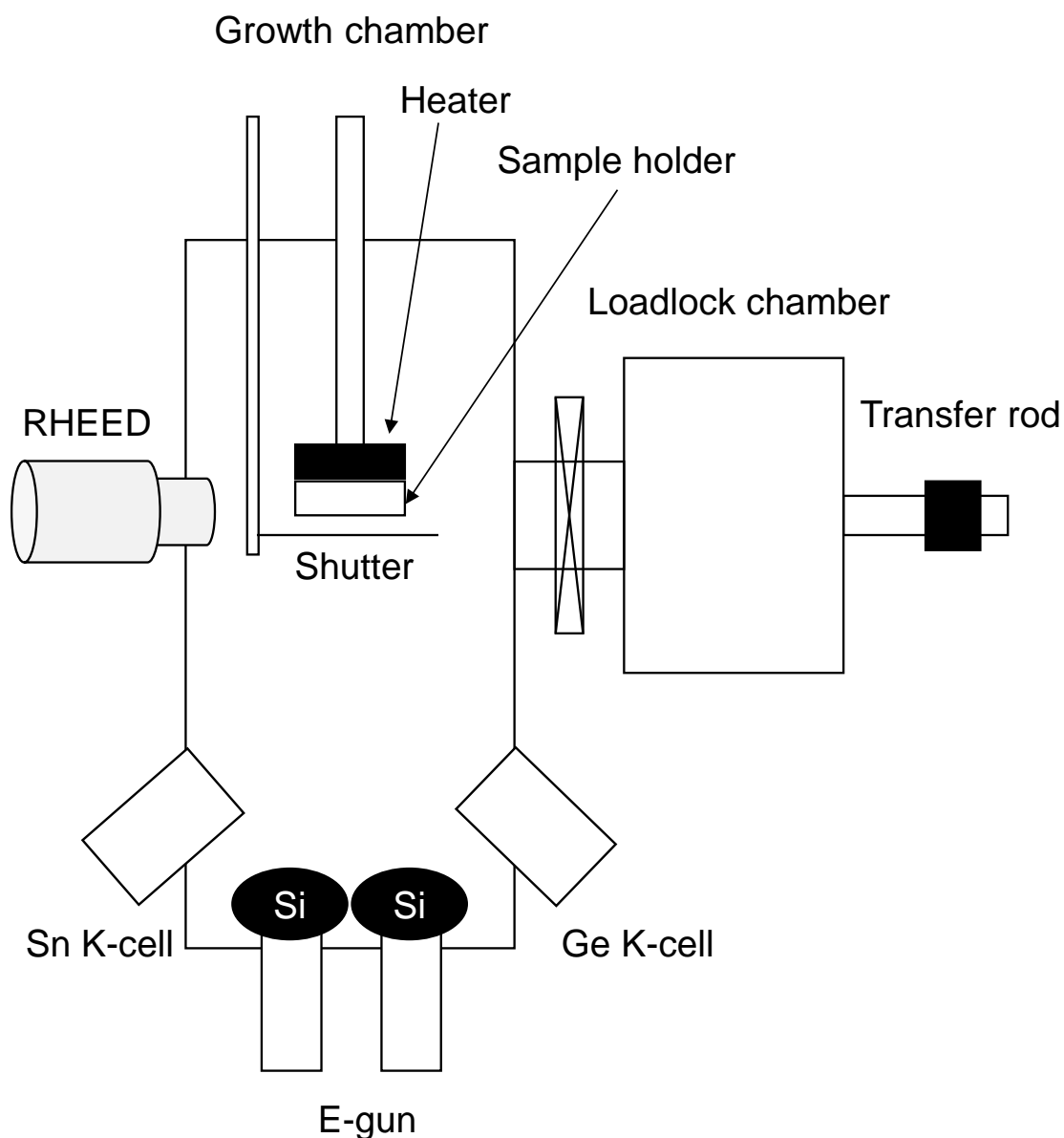


図 2.1 本研究で使用した代表的な MBE 装置の模式図。

ピタキシ (Molecular Beam Epitaxy: MBE) 法により行った。MBE 法とは、超高真空中において蒸着元素を加熱し分子線とし、基板に物理的に蒸着する手法である。使用した代表的な MBE 装置の概略図を図 2.1 に示す。本装置では、3 インチ基板用サセプタや不定形ホルダーを使用することで、4 インチ以下の任意の形状の基板を導入できる。基板は試料交換室に投入され、試料交換室は油回転ポンプおよびターボ分子ポンプにより排気される。その後、ゲートバルブ

を開け、トランスファーロードにより基板を試料交換室から成長室へ搬送することで、成長室を大気にさらさず超高真空状態を保ったまま基板を搬送できる。成長室はクライオポンプにより排気されており、液体窒素シュラウドと併用することで基板の熱清浄化中や成長中においても高い真空度を保持できる。基板ホルダーの上方にはカーボンヒーターが設置されており、これにより基板清浄化の際の温度や成長時の温度を制御している。基板ホルダーには回転機構が備わっており、成長時に基板を回転させることで面内均一性を向上させている。本研究では、Ge、Sn および Sb はクヌーセンセル (Knudsen-cell: K-cell)、Si は電子ビーム銃 (Electron gun: E-gun) により蒸着させており、蒸着速度は K-cell の温度および E-gun の放出電流で制御した。また、成長室内には反射高速電子線回折装置が設置されており、基板清浄化の確認やヘテロ構造の各層成長後の結晶構造を大気に試料を取り出さずに評価できる。MBE 法の長所としては、ヘテロ構造形成の際に各層の膜厚を原子レベルで制御できる点や、シャッターの使用による急峻なヘテロ界面を形成できる点が挙げられる。これは、発光素子応用に向けたヘテロ構造の形成において重要である。

2.2 評価手法

2.2.1 反射高速電子線回折法

本研究では、Ge 基板、仮想 Ge 基板、および Si 基板の清浄化の確認および成長した薄膜の表面構造を解析するために反射高速電子線回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) 法を用いた。装置の概略図を図 2.2 に示す。RHEED 法は結晶成長中の表面構造のその場観察法として有力な手法である。RHEED 法は真空中で電子銃により放出された電子を試料表面に低角度で入射し、前方散乱した電子によって形成される電子波の干渉で生じる回折パターンを蛍光スクリーン上で観察し、その回折パターンから試料表面の原子配列構造を解析する手法である。RHEED 法の利点としては、電子の加速電圧が 10~50 kV と高く、試料に対する電子線の入射角度が 1~2 ° と非常に低角度なため、試料表面の結晶構造に非常に敏感に反応することである。本研究において、加速電圧は 25 または 28 kV であり、

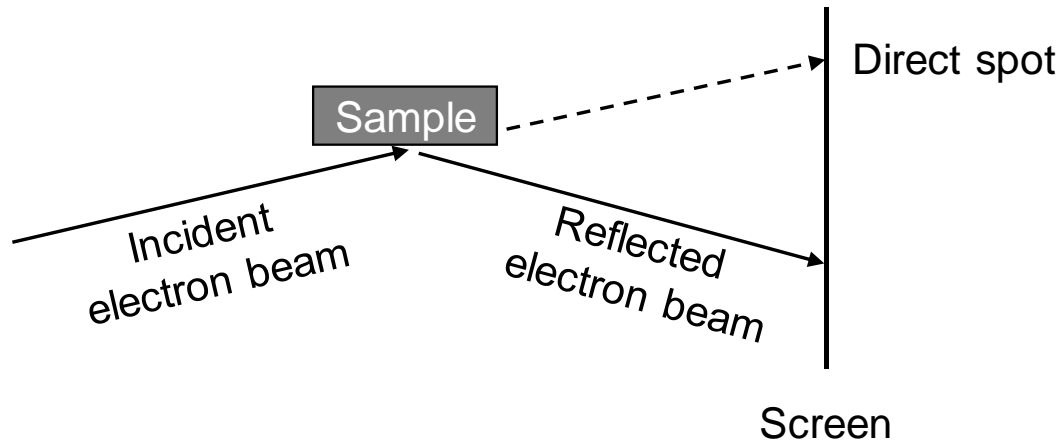


図 2.2 RHEED の模式図。

ド・ブロイの関係から電子線の波長はそれぞれ 7.7×10^{-3} 、および 7.3×10^{-3} nm となる。この値は Ge 結晶の 1 原子層 1.14×10^{-1} nm と比べ 1 桁以上小さい値である。また、表面のラフネスや欠陥に敏感であるため、試料表面の構造解析において有力である。

2.2.2 X 線回折法

$\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の組成、歪、および結晶構造評価には、2 次元逆格子空間マッピング (2 Dimensional Reciprocal Space Mapping: 2DRSM) が可能な X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD) 装置 (Phillips 社製、X'pert PRO MRD: Material Research Diffractometer) を使用した。XRD 装置の光学系を図 2.3 に示す。X 線源には Cu を用い、陰極であるフィラメント (フィラメント電流: 40 mA) と陽極である Cu との間に高電圧 (45 kV) を印加し、特性 X 線を発生させている。発生した特性 X 線 ($\text{Cu K}\alpha 1$, $\lambda = 0.15456$ nm) は、X 線ミラーによって集光された後、単結晶 Ge モノクロメーターにより Bragg 条件を満たす指向性の高い単一波長の X 線となる。単色化された X 線は試料に照射され、その散乱波が検出器によって検出される。このときの入射波の波数ベクトル \mathbf{k} と散乱波の波数ベクトル \mathbf{k}' のなす角を 2θ とする。

試料台の回転軸を図 2.4 に示す。 $2\theta/\omega$ 測定では、X 線の入射角 ω と反射角 θ を一致させ、それぞれの角度を変化させながら面直方向の格子面間隔に応じた回折ピークを測定するため、ピーク位置から面直方向の格子定数を評価できる。また、フリンジの周期から試料の膜厚を同定できる。本研究では、Ge(001)基板および Si(001)基板を用いたため、それぞれの 004

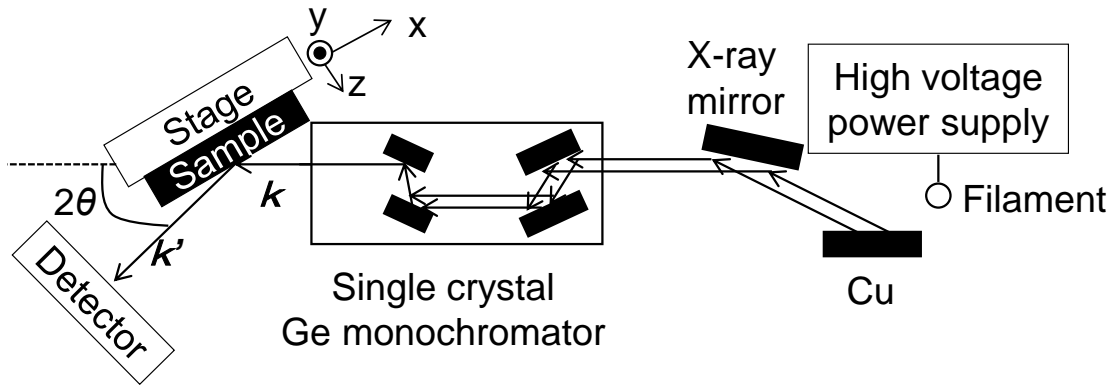


図 2.3 XRD 装置の光学系配置図。

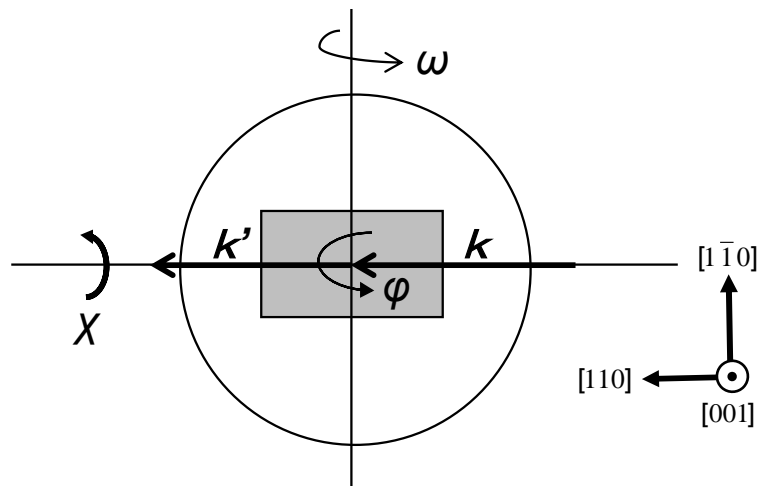


図 2.4 XRD 装置の試料回転軸。

回折ピーク周辺を測定した。測定データの回折ピーク位置の補正は、理論計算から計算されるピーク位置と測定で得られる各基板由来のピーク位置の差分をシフトさせることで行った。 ω ロッキングカーブ測定では 2θ を固定して ω を変化させる。本研究では、Ge(001)基板およびSi(001)基板に形成した薄膜の 004 回折ピークのロッキングカーブを測定し、面内の結晶性や結晶中の欠陥の相対的な量を調査した。

XRD-2DRSM の実空間における測定原理を図 2.5 に示す。本研究では、Ge(001)およびSi(001)基板上に形成しているため、入射波数ベクトル k は $[110]$ 軸に沿って入射する。このとき、(004)面と入射波数ベクトル k とのなす角を ω 、 $[110]$ 軸を回転軸とした回転角を χ 、(004)面内の回転角を φ とする。図 2.5 において、紙面を測定試料の(110)面とすると、この面内に k お

よび k' が存在する。

図 2.5 に対応する逆格子空間での測定原理を図 2.6 に示す。図 2.6 において ω を変化させることで逆格子空間をマッピングできる。また、 ω と 2θ を用いて逆格子空間座標 Q_x 、 Q_y を定義でき、その関係は以下の式で書ける。

$$Q_x = \frac{1}{\lambda} \{ \cos \omega - \cos (2\theta - \omega) \} \quad (2.1)$$

$$Q_y = \frac{1}{\lambda} \{ \sin \omega + \sin (2\theta - \omega) \} \quad (2.2)$$

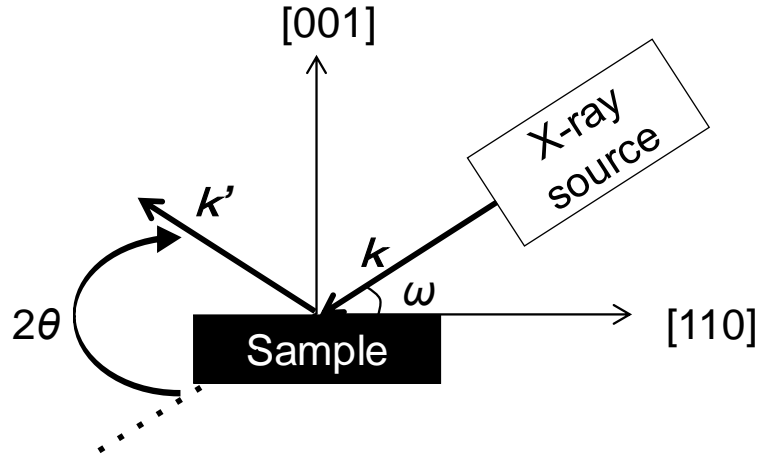


図 2.5 XRD-2DRSM の実空間での測定原理。

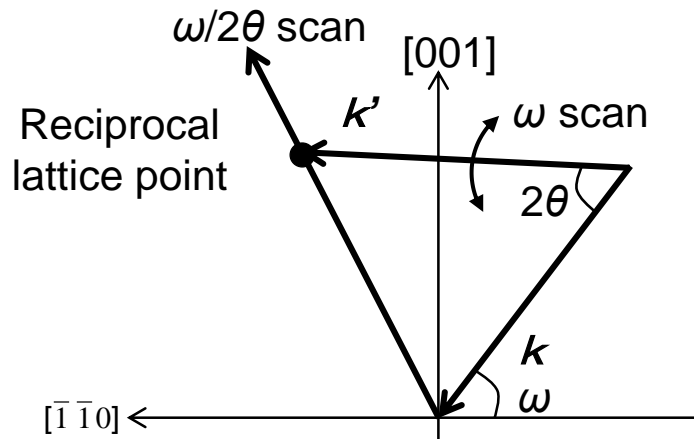


図 2.6 XRD-2DRSM の逆空間での測定原理。

ここで、 λ は X 線の波長である。また、Sn 組成 x で固溶した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の格子定数が Vegard 則に従って線形に変化すると仮定すると、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の格子定数 a_{GeSn} は、Ge の格子定数 a_{Ge} (0.56579060 nm) および $\alpha\text{-Sn}$ の格子定数 a_{Sn} (0.64892 nm)[1]を用いて、

$$a_{\text{GeSn}} = a_{\text{Ge}}(1 - x) + a_{\text{Sn}}x \quad (2.3)$$

となる。また、 a_{GeSn} から、ある Sn 組成を有する無歪の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層のピークの逆格子空間座標 ($Q_{x\text{GeSn}}, Q_{y\text{GeSn}}$) は計算により求めることができる。さらに Ge に pseudomorphic に成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の [001] 方向の格子定数 $a_{p[001]}$ は、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の Poisson 比 ν_{GeSn} を用いて、

$$a_{p[001]} = \frac{1+\nu_{\text{GeSn}}}{1-\nu_{\text{GeSn}}} a_{\text{GeSn}} - \frac{2\nu_{\text{GeSn}}}{1-\nu_{\text{GeSn}}} a_{\text{Ge}} \quad (2.4)$$

と表される[2]。 ν_{GeSn} は Ge の Poisson 比 $\nu_{\text{Ge}}=0.273$ および $\nu_{\text{Sn}}=0.356$ を用いて、

$$\nu_{\text{GeSn}} = \nu_{\text{Ge}}(1 - x) + \nu_{\text{Sn}}x \quad (2.5)$$

のように求められる。加えて、[001] 方向および [110] 方向の歪緩和率 (Degree of Strain Relaxation: DSR) は Ge 基板上に pseudomorphic に成長した場合の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の回折ピークの逆格子空間座標 (Q_{xpi}, Q_{ypi}) を用いて、

$$DSR_{[110]} = \frac{Q_{ypi} - Q_x}{Q_{xpi} - Q_{xi}} \quad (2.6)$$

と表すことができる。ここで、(Q_x, Q_y) は実験によって求められた $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の逆格子空間座標、(Q_{xi}, Q_{yi}) は完全に歪緩和をした場合の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の逆格子空間座標である。

2.2.3 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の組成および歪率の同定

$\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ は三元混晶であるため、Si および Sn 組成と歪率の 3 つの変数がある。そのため、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の組成と歪率は $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層での算出とは異なり、XRD-2DRSM のみからは求めることができない。そこで、本研究では、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の組成と歪率を XRD-2DRMS とラマン分光法を組み合わせることで求めた。圧縮歪 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の場合の求め方を以下に示す。

はじめに、XRD-2DRSM より $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の歪率 (ϵ) を求める。また、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ピークを

$\text{Ge}_{1-A}\text{Sn}_A$ ピークと仮定して Sn 組成 A を求める。ここで求めた Sn 組成を有する完全に歪緩和した $\text{Ge}_{1-A}\text{Sn}_A$ と、求める $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の完全歪緩和したときの格子定数は等しいので、以下のよう書ける。

$$\begin{aligned} a_{\text{Ge}}(1-x-y) + a_{\text{Si}}x + a_{\text{Sn}}y + b_{\text{GeSn}}(1-x-y)y + b_{\text{SiGe}}x(1-x-y) \\ + b_{\text{SiSn}}xy = a_{\text{Ge}}(1-A) + a_{\text{Sn}}A + b_{\text{GeSn}}(1-A) \end{aligned} \quad (2.7)$$

ここで、 a_{Ge} 、 a_{Si} および a_{Sn} はそれぞれ Ge、Si および Sn の格子定数であり、 b_{GeSn} 、 b_{SiGe} 、および b_{SiSn} は格子定数のボーイングパラメーターである。それぞれの値を表 2.1 に示す。これより $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 中の Si 組成 x は、

$$x = \frac{-Y \pm \sqrt{Y^2 - 4XZ}}{2X} \quad (2.8)$$

と表され、 x を y のみを用いて書き表せる。ここで、

$$\begin{aligned} X &= b_{\text{SiGe}} \\ Y &= a_{\text{Ge}} - a_{\text{Si}} - b_{\text{SiGe}} + y(b_{\text{GeSn}} + b_{\text{SiGe}} - b_{\text{SiSn}}) \\ Z &= (a_{\text{Sn}} - a_{\text{Ge}} + b_{\text{GeSn}})(A - y) - (A^2 - y^2)b_{\text{GeSn}} \end{aligned}$$

である。また、ラマン分光法における $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 中の Ge-Ge 結合のピーク位置 $\omega_{\text{Ge-Ge}}$ は、

$$\omega_{\text{Ge-Ge}} = \omega_0^{\text{Ge}} - a_{\text{Ge-Ge}}^{\text{GeSi}}x - a_{\text{Ge-Ge}}^{\text{GeSn}}y + b_{\text{Ge-Ge}}\varepsilon \quad (2.9)$$

と書き表される[3, 4]。本研究で使用した各定数を表 2.1 に示す。式(2.8)と式(2.9)から計算される $\omega_{\text{Ge-Ge}}$ と実験から得られた $\omega_{\text{Ge-Ge}}$ から $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 中の Si および Sn 組成を計算する。

2.2.4 フォトルミネッセンス法

本研究では、試料の発光特性をフォトルミネッセンス分光 (Photoluminescence Spectroscopy: PL) 法により評価した。PL 測定法とは、光の照射によって電子を励起し、電子正孔対を生じさせ、その再結合の際に発生する発光を測定する手法である。図 2.7 に測定に用いた光学系の概略図を示す。励起光源には、Changchun New Industries Optoelectronics Technology 社製の連続発振イットリウム・アルミニウム・ガーネット (yttrium-aluminum-garnet: YAG) 固体レーザー (波長: 532 nm、最大強度: 1.1 W) を用いた。光源への光学系全体からの不要な反射光はスリ

表 2.1 組成計算で用いる各種物性値[3–7]。

a_{Si} (nm)	0.543
a_{Ge} (nm)	0.566
a_{Sn} (nm)	0.649
b_{GeSn} (nm)	0.0041
b_{SiGe} (nm)	−0.0026
b_{SiSn} (nm)	0
ω_0^{Ge-Ge} (cm ^{−1})	301
a^{SiGe} (cm ^{−1})	17.1
a^{GeSn} (cm ^{−1})	94
b_{Ge-Ge} (cm ^{−1})	−415

ット-1、および 1/2 波長板により取り除かれている。光源から放出された励起光はスリット-1 および 1/2 波長板を通り抜けた後、プリズム、ミラー-1、チョッパー、ミラー-2、およびスリット-2 を通る。これらにより、YAG レーザーから放出されている微量な 2 倍波 (波長: 1064 nm) を完全に除去している。チョッパーの周波数は 270 Hz とした。次に、励起光はダイクロイックミラーにより反射され、レンズにより集光される。本光学系では、波長 532 nm の励起光以外に波長 671 nm の励起光も使用する場合があるため、波長 532 nm の光を反射させ波長 671 nm の光を透過させるダイクロイックミラーを使用している。集光された励起光は中心に穴が開けられた放物面ミラー-1 を通して測定試料に照射される。試料は Montana Instruments 社製 Cryostat により 3 K まで冷却可能である。励起光により試料から発生した PL 光は放物面ミラー-1 により平行光となった後、放物面ミラー-2 により分光器内に集光される。分光器への励起光の侵入は、入射スリット前部の波長 1500 nm 以下の光をカットするロングパスフィルターにより遮断されている。また、分光器内部の回折格子は、Blaze 波長 2500 nm、溝数 300 本/mm の回折格子を使用している。回折格子を出た光は、放物面ミラー-3 により平行光にされた後、放物面ミラー-4 により

検出器に集光される。検出器には浜松ホトニクス社製液体窒素冷却型 InAs 光励起素子を用いた。最終的に検出器から得られた信号をロックインアンプによりチョッパーの周波数と同期させ、試料からの発光強度を測定している。測定系の波長校正は水銀の波長 2325.307 nm の輝線により行った。また、測定系の感度係数は標準光源 (Newport 社製 光源装置用赤外素子 6580) を用いて算出した。

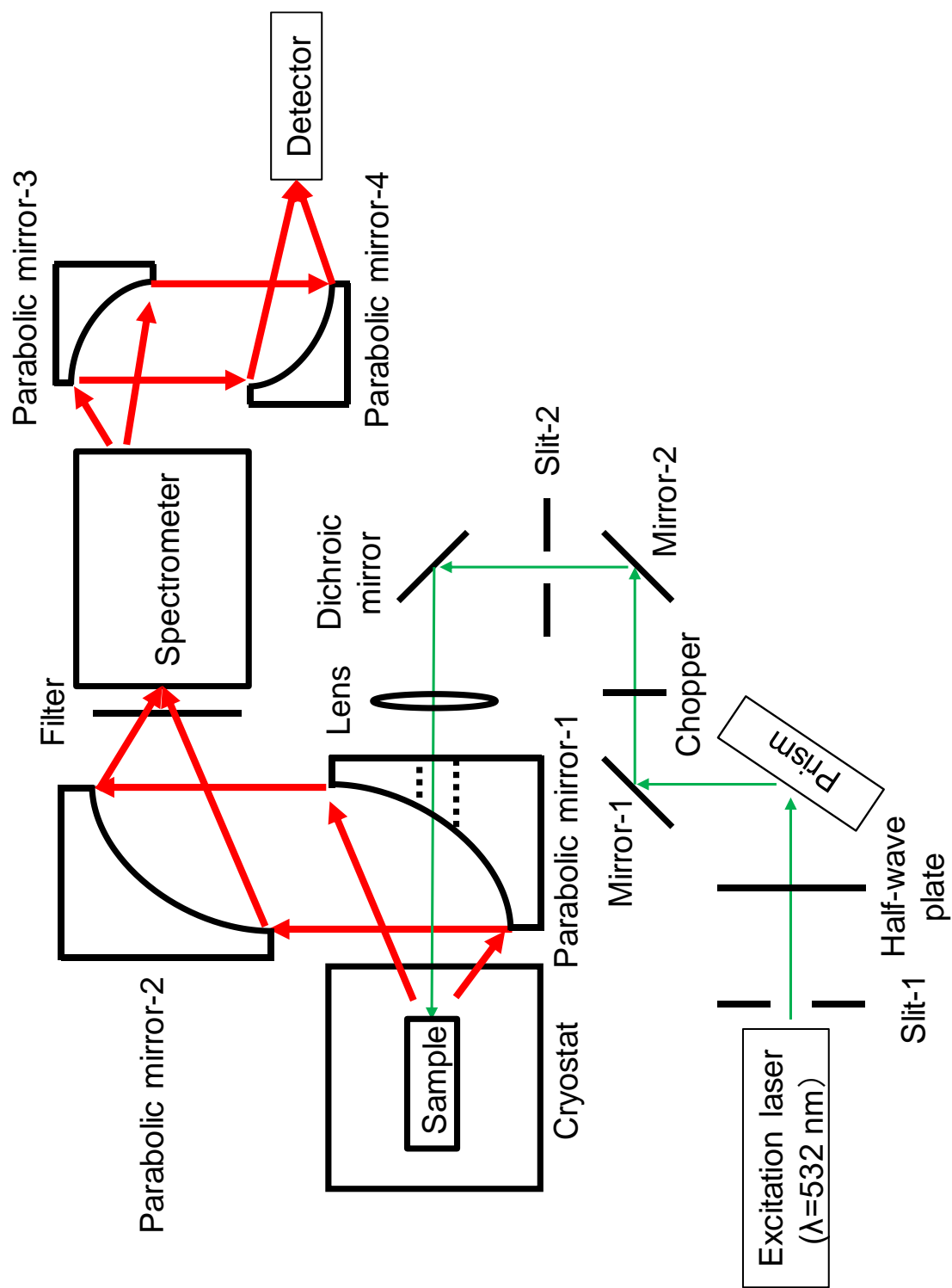


図 2.7 PL 測定的光学系の概略図。

参考文献

- [1] O. Madelung, Semiconductors: Data Handbook 3rd edition, (Springer, Heidelberg, 2004).
- [2] J. M. Hartmann, B. Gallas, J. Zhang, and J. J. Harris, Semicond. Sci. Technol. **15**, 370 (2000).
- [3] V. R. D’Costa, J. Tolle, C.D. Poweleit, J. Kouvetakis, and J. Menéndez, Phys. Rev. B **76**, 035211 (2007).
- [4] H. K. Shin, D. J. Lockwood, J.–M. Baribeau, Solid State Commun. **114**, 505 (2000).
- [5] D. De Salvador, M. Petrovich, M. Berti, F. Romanato, E. Napolitani, A. Drigo, J. Stangl, S. Zerlauth, M. Mühlberger, F. Schäffler, G. Bauer, and P.C. Kelires, Phys. Rev. B **61**, 13005 (2000).
- [6] F. Gencarelli, B. Vincent, J. Demeulemeester, A. Vantomme, A. Moussa, A. Franquet, A. Kumar, H. Bender, J. Meersschaut, W. Vandervorst, R. Loo, M. Caymax, K. Temst, and M. Heyns, ECS J. Solid State Sci. Technol. **2**, 134 (2013).
- [7] Y. Nagae, M. Kurosawa, S. Shibayama, M. Araidai, M. Sakashita, O. Nakatsuka, K. Shiraishi, and S. Zaima, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 08PE04 (2016).

第3章 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ クラッド層によるヘテロ構造のエネルギーバンド構造および発光特性の制御

3.1 はじめに

Si 基板上への光電融合に向けて、既存の Si プロセスと親和性の高い IV 族元素のみからなる発光素子が必要とされている。この候補材料として $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 二元混晶が期待されているが、発振温度はマイクロディスク加工した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ でも 130 K と低温に留まっている[1]。室温でのレーザー発振には、価電子帯および伝導帯端において $26 \text{ meV} (=k_B T @ \text{室温})$ 以上のオフセット量を有する type-I のエネルギーバンド構造を形成可能な IV 族元素からなるクラッド層の導入が求められる。理論計算から、このクラッド層材料として $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 三元混晶が提案されている[2]。近年、CVD 法による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造の形成や光学特性が報告されている[3]。しかし、CVD 法では、低 Si 組成領域の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ しか形成できない。そのため、伝導帯端でのバンドオフセット量が小さく、効果的なキャリア閉じ込めが達成されていない。また、発光素子へ応用する際、発光層である $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の結晶性は極めて重要である。しかし、形成できる $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の組成域が小さいため、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造形成の際の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の組成が $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層自身や上層の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の結晶性へ与える影響は未解明のままである。加えて、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造のエネルギーバンド構造は多くの理論計算による予測はあるものの、実験的に明らかになっていない。これらの点を解明するのは、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ レーザーの室温動作に向けて重要である。

本研究では、効果的なキャリア閉じ込めが期待できる高 Si 組成 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ クラッド層を有する $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造の形成手法として MBE 法を採用した。MBE 法は物理蒸着法であり、作製する薄膜の組成は元素の蒸着量のみで制御できるため、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の高 Si 組成化が期待できる。

本章では、MBE 法による高 Si 組成 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層を有する $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造を形成し、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層が結晶性やエネルギーバンド構造、お

および光学特性に与える影響を調査した。

3.2 実験方法

基板には、p 型 $\text{Ge}(001)$ を用いた。基板に対し、2.1.1 節で述べた手法により化学洗浄および MBE 装置の成長室内での超高真空中熱処理により基板の表面清浄化を行った。清浄化を施した後、RHEED により $\text{Ge}(001)$ 清浄表面特有の 2×1 再配列構造に由来するパターンを得た。表面の清浄化確認後、Ge および Sn は K-cell、Si は電子銃蒸着を用いて $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造を形成した。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の膜厚は 30 nm、成長温度は 200°C とした。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の Si および Sn 組成は 23~50% および 9~11% とした。。ここで、1 つの試料中の 1 層目および 3 層目の 2 つの $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の組成は同じである。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の膜厚は 15 nm、成長温度は 150°C としたまた、Sn 組成は 9% とした。後述する XRD およびラマン分光測定の実験結果から、2.2.4 節で述べた手法により算出した各試料の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ クラッド層の組成と歪率を表 3.1 に示す。ここで、歪率の符号は伸長歪を正、圧縮歪を負としている。以降、本章では各試料を区別するために表 3.1 示す試料名を用いる。加えて、比較のために $\text{Ge}/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ 二重ヘテロ構造も形成した。Ge の膜厚は 30 nm、成長温度は 200°C とした。また、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の膜厚は 15 nm、成長温度 150°C 、Sn 組成は 9% とした。さらに、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の価電子帯端および伝導帯端位置を評価するために $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 積層構造を作製した。

作製した試料の結晶構造は RHEED、XRD-2DRSM、および XRD ω -ロッキングカーブ測定により評価した。また、エネルギーバンド構造は紫外光電子分光法 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS) 法により評価し、発光特性の評価は PL 測定により行った。

表 3.1 作製した試料の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の各組成および歪率。組成および歪率は XRD-2DRSM とラマン分光法により見積もった。また、歪率は正が伸長歪、負が圧縮歪を表している。

Sample ID	Contents in GeSiSn (%)			Strain in GeSiSn (%)
	Ge	Si	Sn	
A	66	23	11	-0.69
B	41	50	9	0.68
C	49	42	9	0.36
D	100	0	0	0

3.3 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の形成とエネルギーバンド構造

本節では、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ クラッド層の組成がエネルギーバンド構造やヘテロ構造中の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の結晶性に与える影響を調査した。

それぞれの試料において、各層成長後の表面構造を RHEED により評価した。図 3.1(a)–(d) に様々な組成の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ クラッド層を用いた試料の RHEED パターンを示す。試料 D においては、すべての層成長後にスポット状のパターンは観測されず、ストリーク状のパターンのみが観測された。これは、 $\text{Ge}(001)$ 基板上に $\text{Ge}/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ 二重ヘテロ構造がエピタキシャル成長しており、加えて各層の表面が平坦であることを示している。一方で、試料 A、B、および C においては、各層成長後にストリーク状とスポット状のパターンが混在していた。この結果から、クラッド層に $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ を用いた場合でも $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造は $\text{Ge}(001)$ 基板にエピタキシャル成長できることがわかる。一方で、 Ge をクラッド層として用いた試料と異なり、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ をクラッド層とした場合スポット状のパターンも観測されたことから、各層の成長後の表面の平坦性が悪化したことが示唆される。また、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ クラ

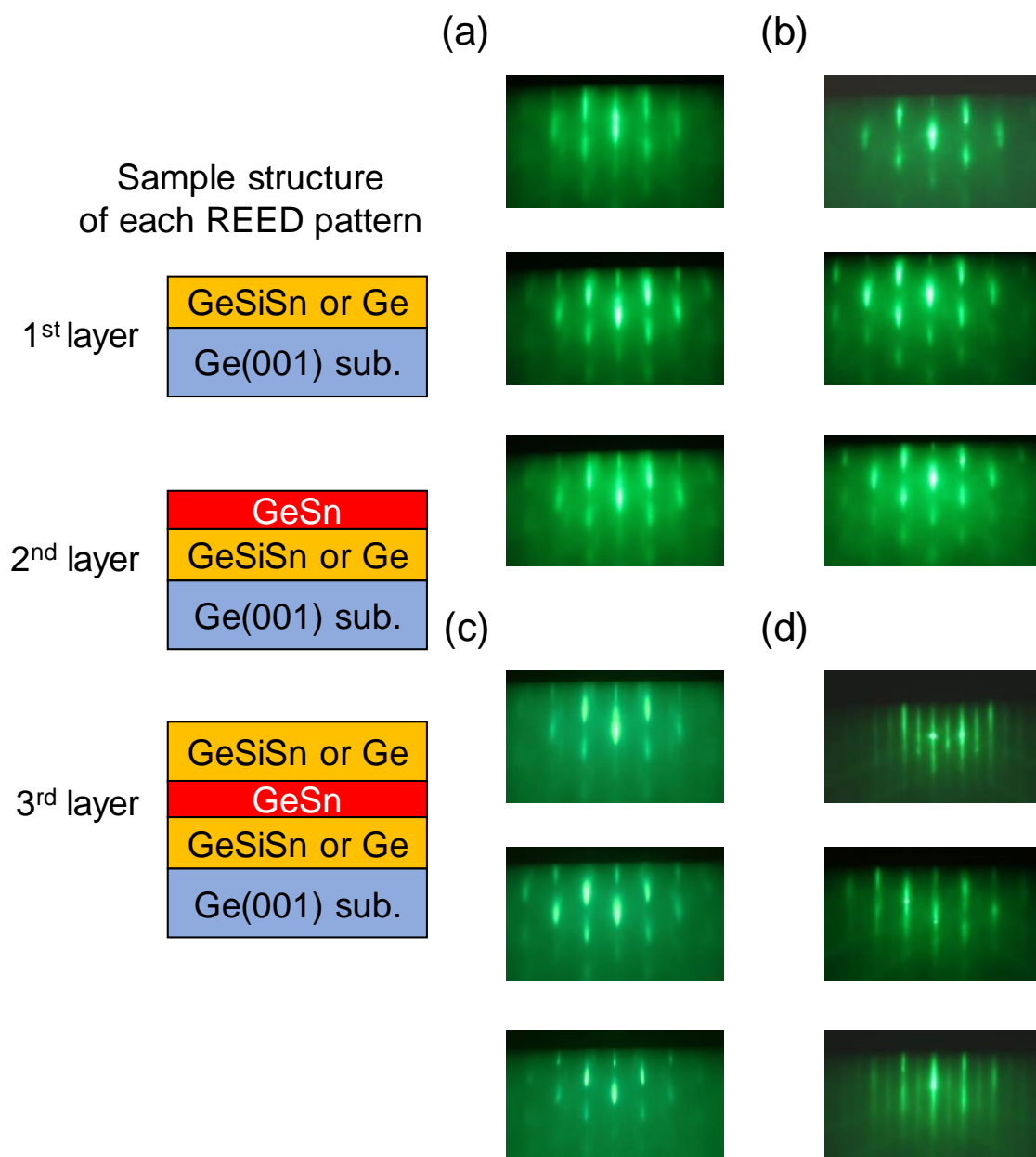


図 3.1 Ge 基板上に成長した二重ヘテロ構造の各層成長後の RHEED パターン。(a) 試料 A、(b) 試料 B、(c) 試料 C、および(d)試料 D。

ッド層の回折パターンには分数次の位置にパターンが観測された。そこで、その詳細を調べるために、RHEED のラインプロファイルを取得した。図 3.2(a)および(b)に試料 A および D の各層成長後の RHEED パターンにおける赤矢印上のラインプロファイルを示す。試料 D のすべての層および試料 A の 2 層目の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の形成後には分数次の位置にピークは観測されなかった。一方で、試料 A の 1 層目および 3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層成長後の回折パターンにおいては、図 3.2(a)の黒矢印で示した 4/5 付近にもパターンが観測された。このような分数次のパターンは結晶欠陥や特殊な表面構造に由来するものが考えられる。結晶欠陥に由来するパターンとしては、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ における積層欠陥由来のスポット状のパターンが報告されている[4]。特殊な表面構造由来としては、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Si}$ や Sn/Si での報告がある[5, 6]。今回の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の場合、4/5 付近に観測パターンはスポット状ではないため、点欠陥由来ではなく、Sn 導入による特殊な結晶構造に由来するものと考えられる。

図 3.3(a)–(d)に各試料のラマンスペクトルを示す。励起光波長は 532 nm である。ラマンシフトの値はバルク Ge 中の Ge-Ge 結合由来のラマンシフト(301 cm^{-1} [7])を基準に補正した。試料 A、B、および C から得られたラマンスペクトルにおいて、 $280\sim 290\text{ cm}^{-1}$ 付近、 $390\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 付近、および $460\sim 470\text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが見られた。過去の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ のラマンスペクトルの報告[7]から、これらのピークはそれぞれ最上層の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層中の Ge-Ge、Si-Ge、および Si-Si 結合ピーク由来であるといえる。加えて、試料 B および C においては、 300 cm^{-1} 付近にもピークが見られる。このピークは、2 層目の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の Ge-Ge 結合由来のピークと考えられる。このピークが試料 A では見られなかった理由は、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の消衰係数の違いである。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の系において、消衰係数は Si 組成の増加と共に増大する[8]。この傾向から、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ においても同様な傾向があると考えられ、Si 組成の比較的高い $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層を有する試料 B および C においては励起光の侵入長が大きくなり 2 層目の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の Ge-Ge 結合由来のピークが見えたと考えられる。また、試料 D については、 300 cm^{-1} 付近に最上層の Ge 層の Ge-Ge 結合由来のピークのみが観測された。

図 3.4(a)–(d)に各試料の $\text{Ge } \bar{2}24$ 付近における XRD-2DRSM 測定の結果を示す。すべての試料において膜厚フリンジが観測されることから急峻な界面の形成が示唆される。また、すべ

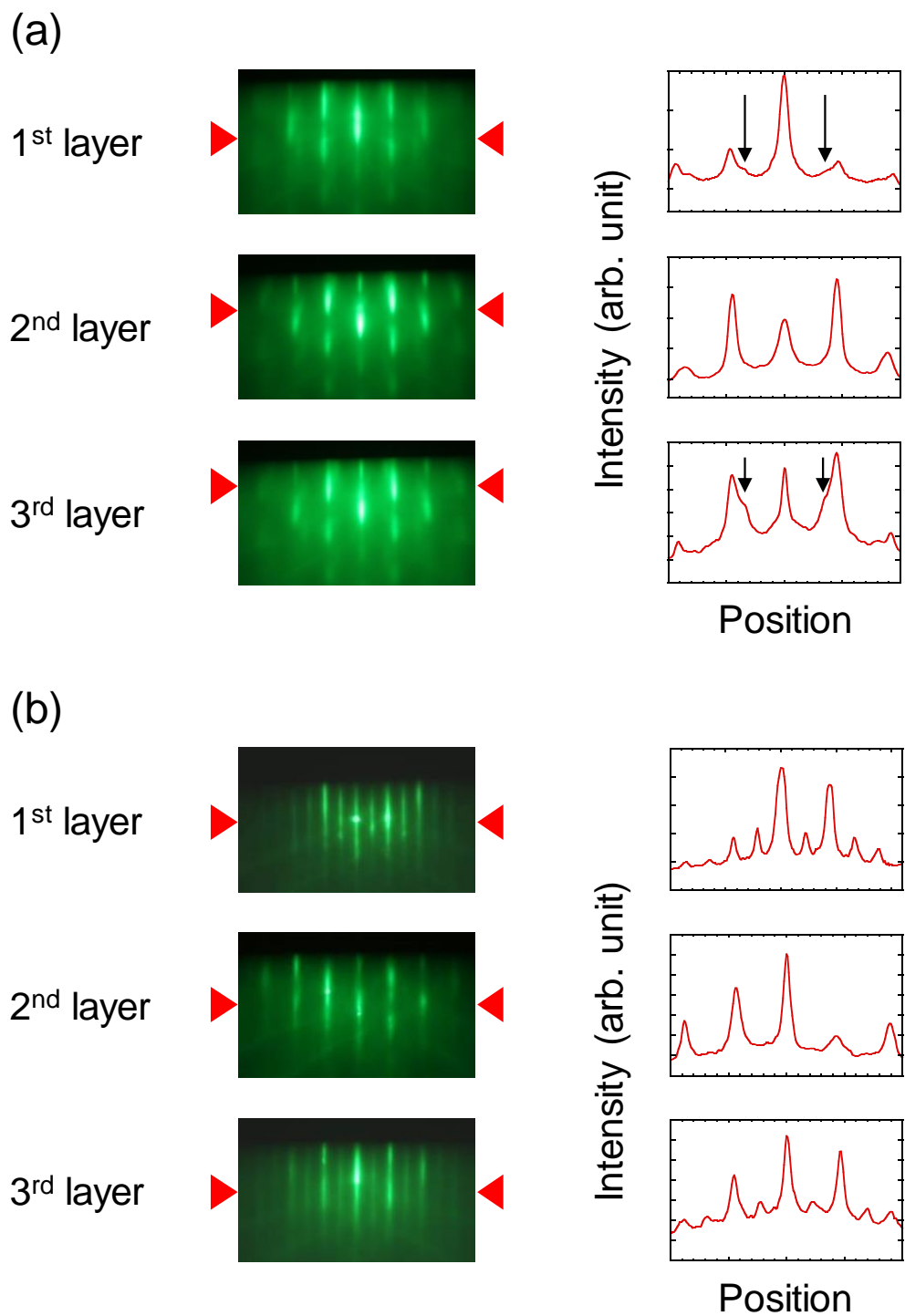


図 3.2 Ge 基板上に成長した二重ヘテロ構造の各層成長後の RHEED パターンにおける赤矢印上のラインプロファイル。(a) 試料 A および(b) 試料 D。

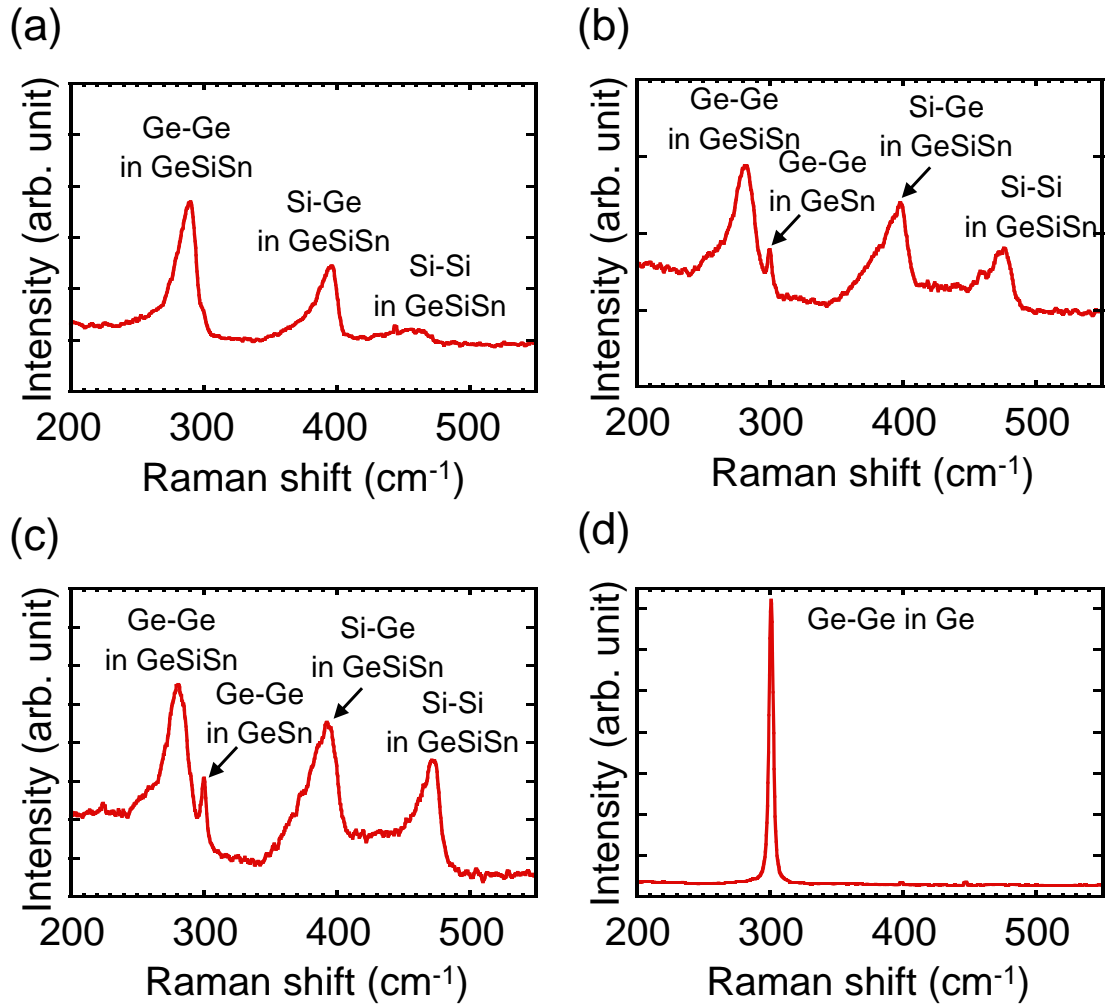


図 3.3 各試料の形成後のラマンスペクトル。(a) 試料 A、(b) 試料 B、(c) 試料 C、および(d)試料 D。

ての試料の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層由来の回折ピークの Q_x の値が $\text{Ge}(001)$ 基板由来の回折ピークの Q_x の値と一致した。これは、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層が $\text{Ge}(001)$ 基板に pseudomorphic に成長していることを示している。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ $\bar{2}24$ 回折ピークの位置から $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層中の Sn 組成を算出すると、それぞれ 8.9% (試料 A)、9.6% (試料 B)、9.9% (試料 C)、および 9.4% (試料 D) であった。これらの Sn 組成は設計 Sn 組成 9% と比較して大きな差がなく、成長中や成長後の Sn 析出や上下の層とのミキシングが起こらず設計通りのヘテロ構造が形成できていることを示している。試料 A、B、および C においては、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層由来の回折ピークの Q_x の値も $\text{Ge}(001)$ 基板と一致し、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層も Ge に pseudomorphic に成長することがわかる。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層由来の回折

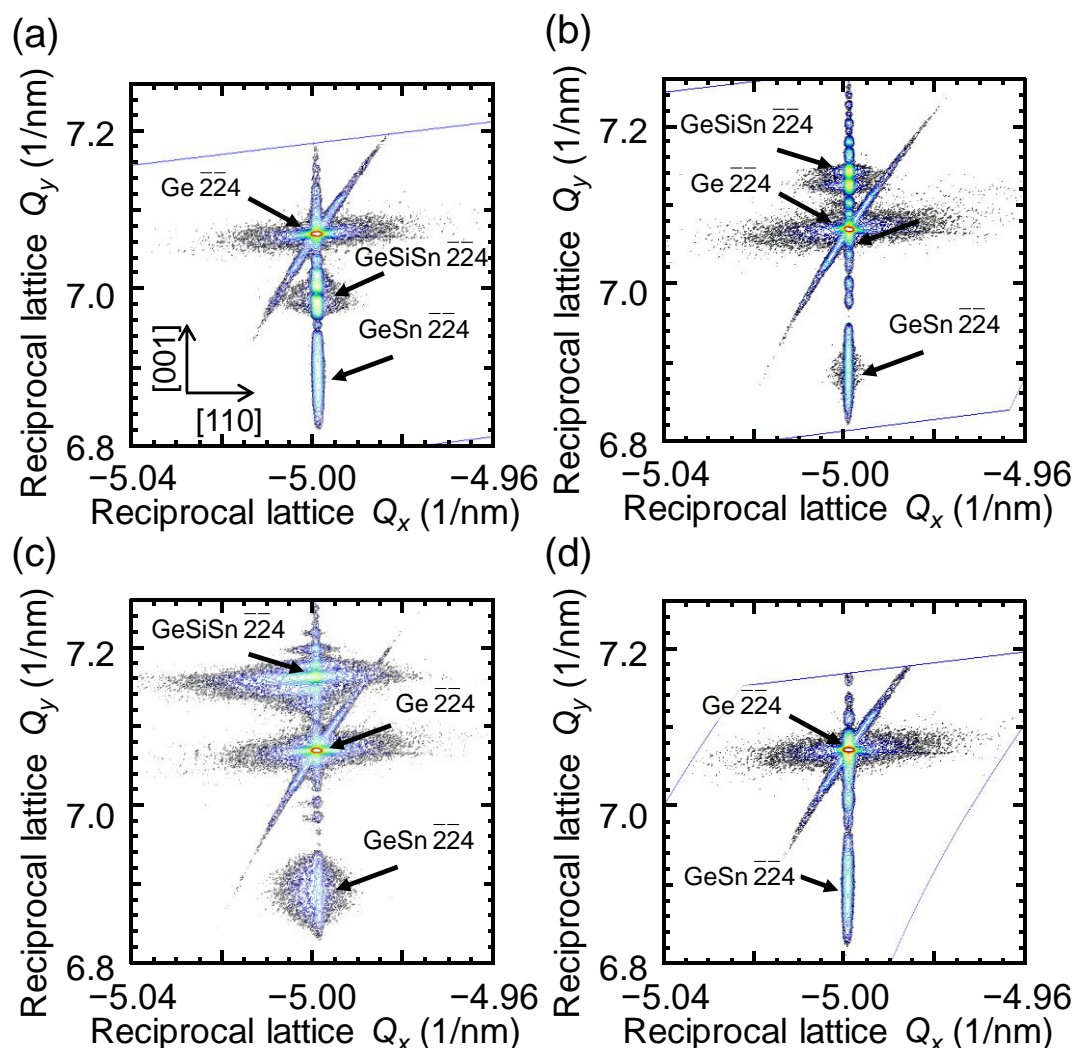


図 3.4 各試料の形成後の XRD-2DRSM 測定結果。(a) 試料 A、(b) 試料 B、(c) 試料 C、および(d) 試料 D。

ピーク位置から歪率を求めると、それぞれ -0.69% (試料 A)、 0.36% (試料 B)、および 0.68% (試料 C)であり、圧縮歪および伸長歪両方の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層を有するヘテロ構造が成長可能であることがわかった。これらの XRD-2DRMS の結果と図 3.3(a)–(c)に示したラマンスペクトルの $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の Ge-Ge 結合ピークの位置から、2.2.4 節で述べた方法で $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の各組成を見積もった。その結果を表 3.1 に示す。また、各試料の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層由来の回折ピークの Q_x 方向の広がり注目すると、試料 A および D では同程度である。これと比較して、試

料 B および C では Q_x 方向に広がっており、試料 C においてその広がりが顕著であり、結晶性の劣化を示唆している。

この結晶性の劣化の詳細を $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x004$ の ω ロッキングカーブにより評価した。図 3.5 に各試料の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x004$ の ω ロッキングカーブを示す。試料 A および D の ω ロッキングカーブには明瞭な違いは見られず、結晶性は同程度であると推察される。しかし、試料 B は試料 A と比較して裾の広がりが大きくなっている。さらに、試料 C は他の試料と比べて、 ω ロッキングカーブの裾の広がりが顕著に増大している。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の Si 組成の増加に伴い裾の広がりが増大しており、下層の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の結晶性が上層の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の結晶性に影響を与えていることを示唆している。これらの裾の広がり原因としては、過去の GaAs における報告[9, 10]から点欠陥に起因する散漫散乱の影響が考えられる。下地の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の Si 組成増大による結晶性の劣化の原因としては、Si 組成の違いによる最適な成長温度の違いが考えられる。一般的に、Si の最適な成長温度は Ge に比べて高い、つまり $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の最適な成長温度は Si 組成が増大する程高くなると考えられる。本研究では、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長温度を

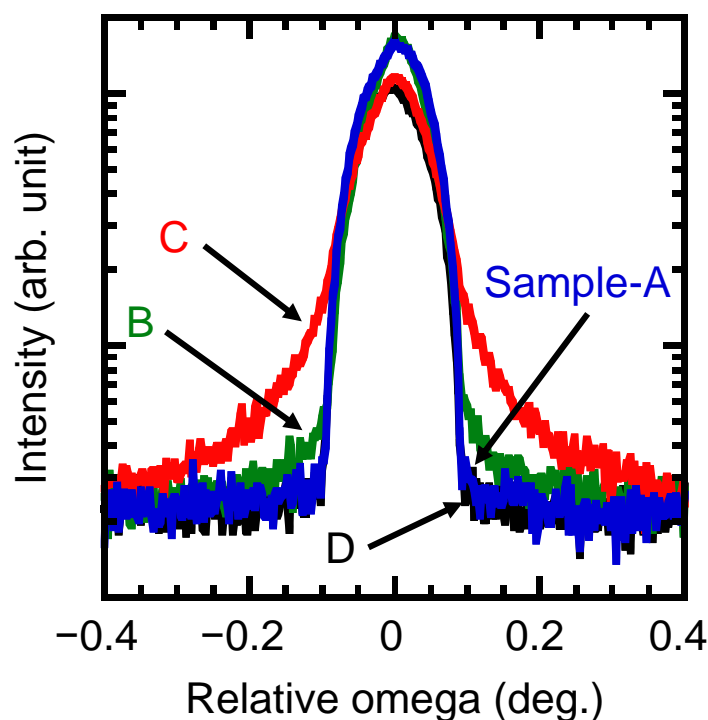


図 3.5 各試料から得られた ω ロッキングカーブ測定結果。

200 °C に固定していたため、Si 組成が高くなるにつれて $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の結晶性が悪化し、その結果上層の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の結晶性も劣化したと考えられる。

次に、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造のエネルギーバンド構造を評価した。 $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ の価電子帯についても評価するために、 $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}/\text{Ge}_{0.53}\text{Si}_{0.40}\text{Sn}_{0.07}$ ヘテロ構造についても測定を行なった。本研究の UPS 測定では、線源として He I 線 ($h\nu=21.2$ eV) を使用している。光電子の脱出深さは 10~2000 eV で 0.5~3 nm[11]であるため、今回の測定では積層された試料の最上層のみからの情報を得ることができる。図 3.6 に UPS 測定で得られた各試料の価電子帯スペクトルを示す。実線および破線はそれぞれ測定結果および最小二乗法で求めた近似直線である。価電子帯端位置をバックグラウンドと近似直線の交点から求めた。 $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$

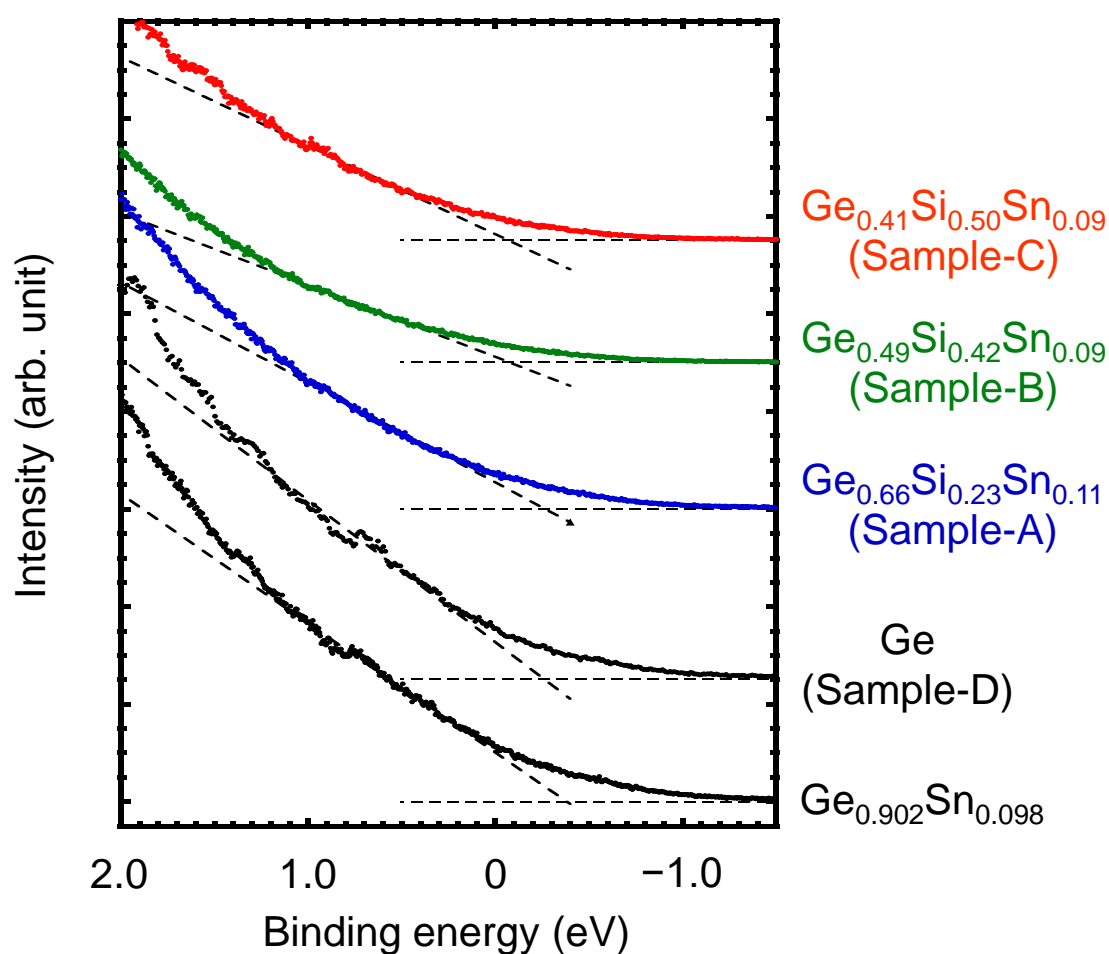


図 3.6 UPS 測定により各試料から得られた価電子帯スペクトル。

の交点と比較して Ge および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の交点は低結合エネルギー側にシフトしている。つまり、 $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ の価電子帯端は Ge および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ より高エネルギー側に存在しているといえる。

図 3.6 の価電子帯スペクトルの交点の差から、価電子帯端オフセットを見積もった。図 3.7 に $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ界面の価電子帯端オフセットの Si 組成依存性を示す。 Si 組成の増大に伴い、価電子帯端オフセット量が増大している。この傾向は理論計算[12]からの予測と一致しており、 Si の価電子帯端が Ge に比べて低エネルギー側に存在することに起因する。特に、 $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}/\text{Ge}_{0.41}\text{Si}_{0.50}\text{Sn}_{0.09}$ において室温での $k_B T (=26 \text{ meV})$ を超える 330 meV の非常に大きなオフセットが形成されており、室温での効果的な正孔の閉じ込めが期待される。理論計算[12]から、この大きなバンドオフセット量は高い Si/Sn 比と伸長歪に起因していると考えられる。一方で、 $\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.23}\text{Sn}_{0.11}$ の価電子帯端オフセット量は 100 meV と見積もられ、 Ge の価電子帯端オフセット量 ($=96 \text{ meV}$) と顕著な差はなかった。理論計算[12]から、 Si 組成が低く、

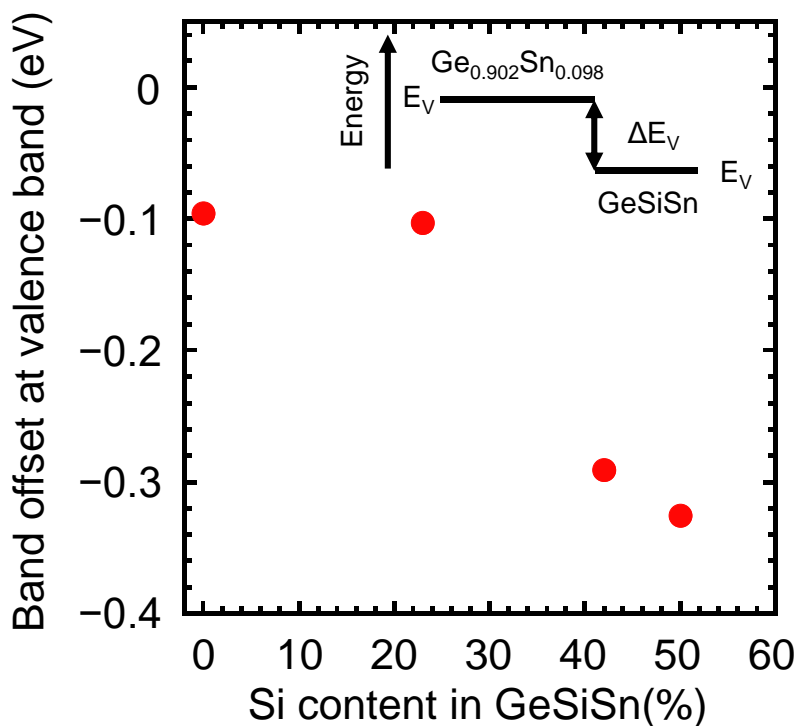


図 3.7 $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ の価電子帯端を基準とした $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ界面の価電子帯端オフセットの Si 組成依存性。

また $\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.23}\text{Sn}_{0.11}$ 層が圧縮歪を有していることが原因と考えられる。

さらに、UPS 測定から得られた価電子帯端位置に理論計算[12]から得られたエネルギーバンドギャップを足し合わせることで、伝導帯端位置を見積もった。見積もられたエネルギーバンドギャップを図 3.8 に示す。Si 組成が大きくなるにつれてエネルギーバンドギャップが増大している。これは、Ge に比べて Si のエネルギーバンドギャップが大きい[12]ことに起因している。図 3.9 に $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の価電子帯および伝導帯端位置の Si 組成依存性を示す。図 3.9 の 0 eV は、 $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ の価電子帯端位置であり、破線はそれぞれ $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ の価電子帯および伝導帯端位置を示している。測定から得られた $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の価電子帯端はすべて $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ より低エネルギー側にあり、伝導帯端位置は $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ より高エネルギー側に位置している。つまり、すべての試料において type-I のバンド構造が形成できている。特に、 $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}/\text{Ge}_{0.41}\text{Si}_{0.50}\text{Sn}_{0.09}$ において伝導帯端オフセット量は室温での $k_B T (=26 \text{ meV})$ を大き

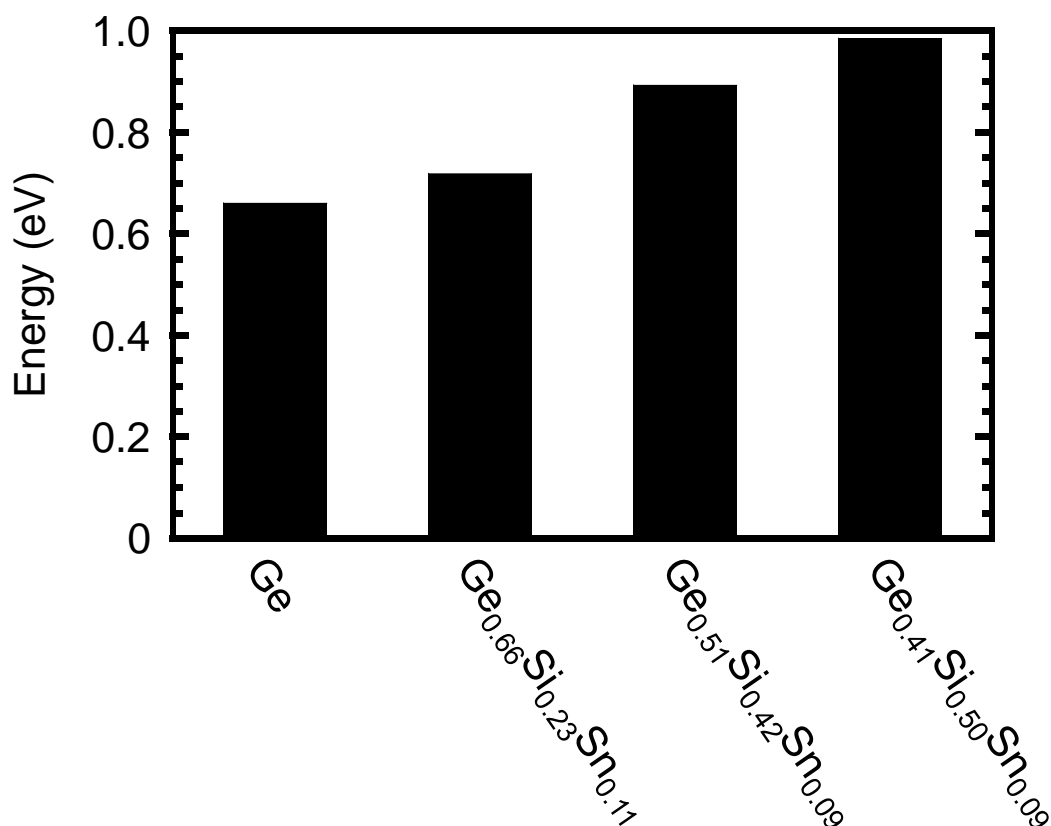


図 3.8 理論計算[12]から算出された $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ のエネルギーバンドギャップ。

く超える 150 meV となり、正孔のみならず電子においても室温で効果的な閉じ込め効果が期待できる。 $\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.23}\text{Sn}_{0.11}$ と $\text{Ge}_{0.49}\text{Si}_{0.42}\text{Sn}_{0.09}$ の伝導帯端位置を比較すると、顕著な違いは見られなかった。これは、 $\text{Ge}_{0.49}\text{Si}_{0.42}\text{Sn}_{0.09}$ の方がエネルギーバンドギャップは大きいものの価電子帯端が $\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.23}\text{Sn}_{0.11}$ より低エネルギー側にあるためである。

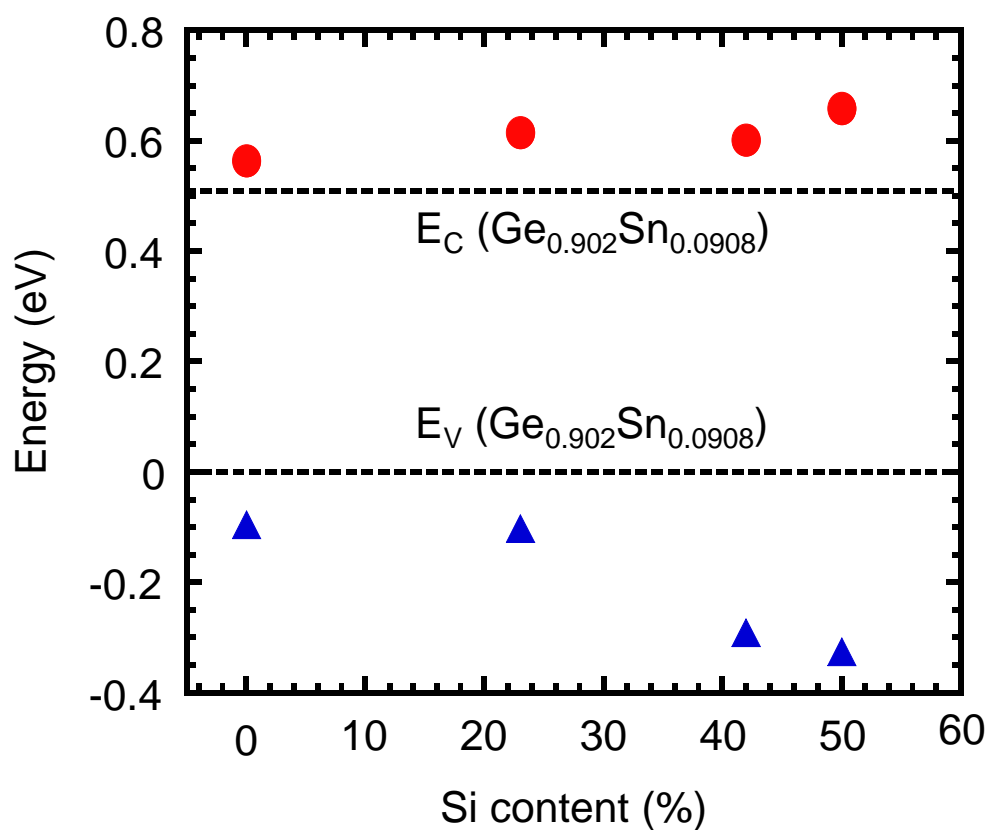


図 3.9 $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}$ の価電子帯端を基準とした $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の価電子帯および伝導帯端の Si 組成依存性。三角および丸のプロットはそれぞれ $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の価電子帯および伝導帯端を表す。伝導帯端位置は、価電子帯端と理論計算[12]から算出されたエネルギーバンドギャップを足し合わせることで求めた。

3.4 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の発光特性

本節では、前節で述べた結晶性やエネルギーバンド構造が $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の発光特性に与える影響を述べる。また、発光の遷移過程についても述べる。

図 3.10 に各試料から得られた PL スペクトルを示す。加えて、Ge 基板上に成長させた単層 $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$ (Single-GeSn) から得られた結果も示す。本測定において、測定温度は室温であり、励起光強度は 1.1 W である。全ての試料において $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層由来の発光が観測された。試料 D の発光強度は単層 $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$ の約 4 倍であった。これは、Ge 層で $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を挟み込むことでキャリアが $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に効果的に閉じ込められたことや、最上層の Ge により $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層表面の欠陥が終端した影響であると推察される。さらに、クラッド層を $\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.23}\text{Sn}_{0.11}$ とした試料 A は試料 D と比較して発光強度が約 3 倍となった。この結果は、3.3 節で述べた $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造のエネルギーバンド構造の違いに起因する。試料 A と D のバンドオフセット量は価電子帯端では大きな差はない。一方で、伝導帯端では試料 A の方が D よりも 50 meV バンドオフセット量が多い。試料 A では、電子がより効果的に $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に閉じ込められ、発光強度が増大したと推測され、更なるバンドオフセット量増大による発光強度増大が期待される。しかし、試料 A よりもバンドオフセット量が多い試料 B および C では発光強度が減少する。

そこで、発光強度減少の原因を調べるために PL スペクトルの励起光強度依存性から再結合過程を調査した。再結合過程は発光強度の励起光強度依存性から推察できる。励起光はある割合で吸収され発光再結合であるバンド間再結合と非発光再結合である Shockley-Read-Hall (SRH) 再結合およびオージェ再結合が起こると仮定すると、励起光強度 P は、

$$P = C_a[An + (1 - \gamma)Bn^2 + Cn^3] \quad (3-1)$$

と書ける[13]。ここで、 A 、 B 、および C はそれぞれ SRH、バンド間、およびオージェ再結合係数

であり n は電子密度である。また、 C_a は試料や測定系から与えられる係数であり、 γ は誘導放出割合である。また、発光は発光再結合であるバンド間再結合のみで起こるので、発光強度 I は、

$$I = C_b B n^2 \quad (3-2)$$

と書ける。ここで、 C_b は C_a と同様に試料や測定系により決定される係数である。式(3-1)および(3-2)から I と P は以下のようにかける。

$$P = A_{PL} I^{1/2} + B_{PL} I + C_{PL} I^{3/2} \quad (3-3)$$

ここで、 A_{PL} 、 B_{PL} 、および C_{PL} はそれぞれ SRH、バンド間、およびオージェ再結合の係数である。この式から、発光強度 I が P の 1 乗に比例すると発光再結合であるバンド間再結合、2 乗に比例すると SRH に起因する非発光再結合図、および 0.6 乗に比例するとオージェ再結合が支配的であると推測できる。図 3.11(a) および (b) に励起光強度を変化させた際の試料 A および B の PL スペクトルを示す。測定温度は室温である。試料 B に関しては、発光強度が小さく励起光強

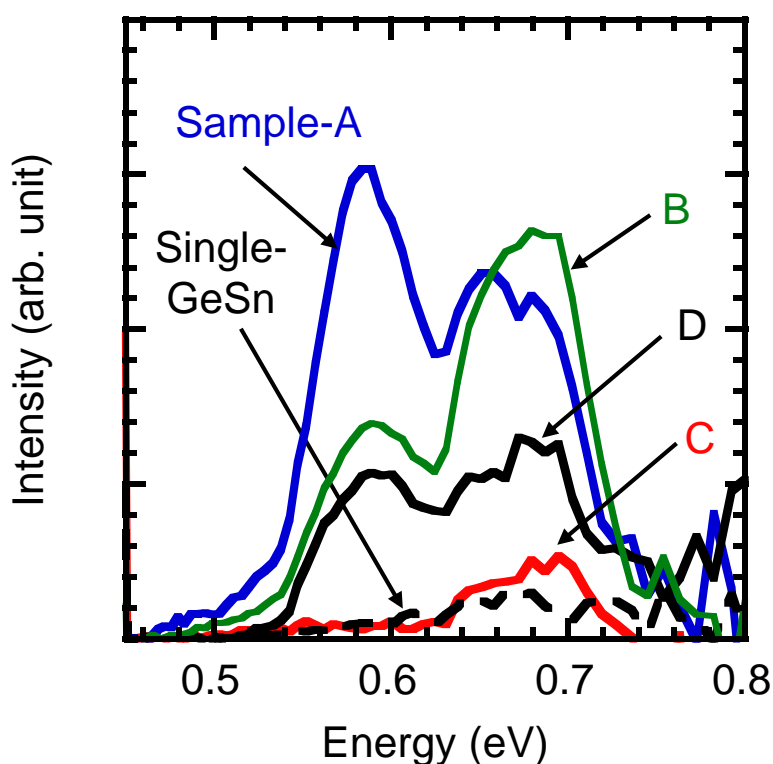


図 3.10 各試料から得られた PL スペクトル。測定温度は室温である。

度 0.6 W までしか測定できなかった。どちらの試料とも励起光強度の減少に伴い発光強度が減少している。図 3.11(c)に試料 A および B の励起光強度 (P) と発光強度 (I) の関係を示す。図 3.11(c)中のプロットは測定結果であり、破線は測定結果を

$$I \propto P^m \quad (3-4)$$

でフィッティングした結果である。試料 A および B の m はそれぞれ 1.3 および 1.7 と見積もられ、試料 B の方がより非発光再結合の影響が強いことがわかる。過去の報告[14]および図 3.5 に示した ω -ロッキングカーブの結果と合わせて考えると、点欠陥が再結合中心として働き発光を阻害したため、バンドオフセット量が大きい試料でも発光強度が低下したと考えられる。

次に、試料 A の PL スペクトルで見られた複数のピークの由来を調査した。図 3.12(a)に 10、77、150 K および室温で測定した試料 A の PL スペクトルを示す。室温ではピークが 4 つ、それ以外の測定温度では 3 つのガウス関数に分離できる。分離したピークのそれぞれの発光強度の測定温度依存性を図 12(b)に示す。低エネルギー側に位置するピーク 1 および 2 は測定温度の上昇に伴い発光強度が減少した。一方で、高エネルギー側に位置するピーク 3 は測定温度の上昇に伴い発光強度が増大した。

この温度依存性の違いは発光過程の違いに起因している。図 3.13 に試料 A のエネルギーバンド構造の理論計算結果を示している。 $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$ 層に着目すると、伝導帯の Γ 点が L 点よりも高エネルギー側に位置しており、Sn 組成は 9%であるものの 1.3%の圧縮歪を内包しているため間接遷移型半導体である。間接遷移型の半導体の場合、 Γ 点に占有する電子の密度は低温では非常に小さく多くの電子は L 点に存在する。しかし、温度が上昇すると Γ 点にも占有するようになる。つまり、 Γ 点由来の発光は温度の上昇に伴い増大する。一方で、間接遷移由来の発光は温度の増大に伴い非発光再結合の影響が大きくなるため小さくなる。

以上の議論から、低エネルギー側に位置するピーク 1 および 2 は間接遷移由来であり、高エネルギー側に位置するピーク 3 は直接遷移由来の発光であると推察される。この結果と理論計算、および室温での PL スペクトルを統合して考えると、試料 A のピーク 1 は $E_{C, L1}-E_{V, HH1}$ 、ピーク 2 は $E_{C, L2}-E_{V, HH2}$ 、およびピーク 3 は $E_{C, \Gamma1}-E_{V, HH1}$ 遷移に由来していると推察される。また、図 3.12(c)に分離したピークのピーク位置の測定温度依存性を示す。すべてのピークにおいて

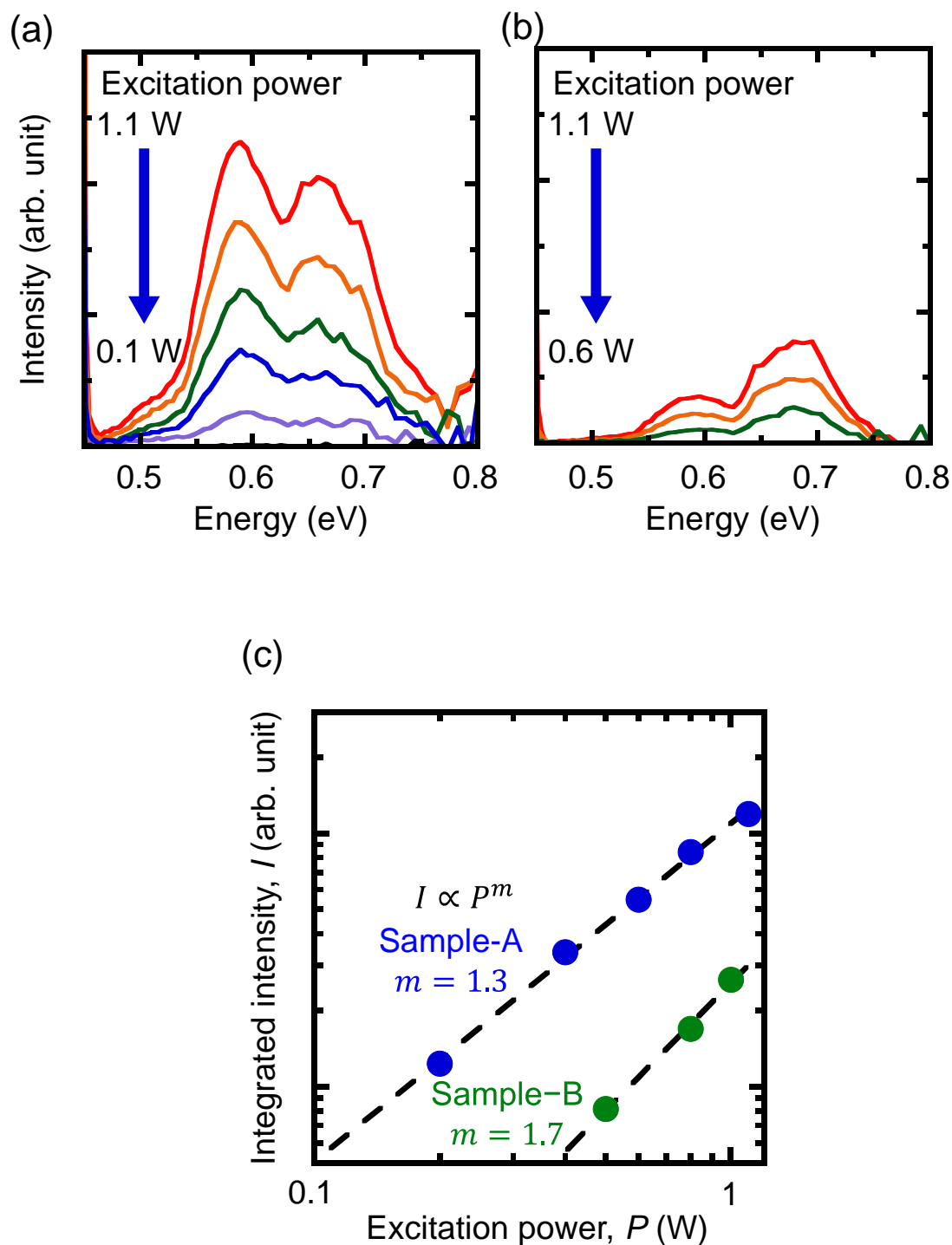


図 3.11 様々な励起光強度における(a) 試料 A および(b) 試料 B から得られた PL スペクトル。測定温度は室温である。(c) 試料 A および B の発光強度の励起光強度依性。

測定温度の上昇に伴いピーク位置が低エネルギー側に移動する傾向が見られる。これは温度の上昇によるバンドギャップの狭小化に起因している。しかし、測定温度が 150 K において、すべてのピークにおいてピーク位置が高エネルギー側に移動する。ピーク位置のこのような挙動は $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の系で報告されており、Sn の欠陥やその他の結晶欠陥によるエネルギーバンド構造の揺らぎが原因と推測されている[15]。

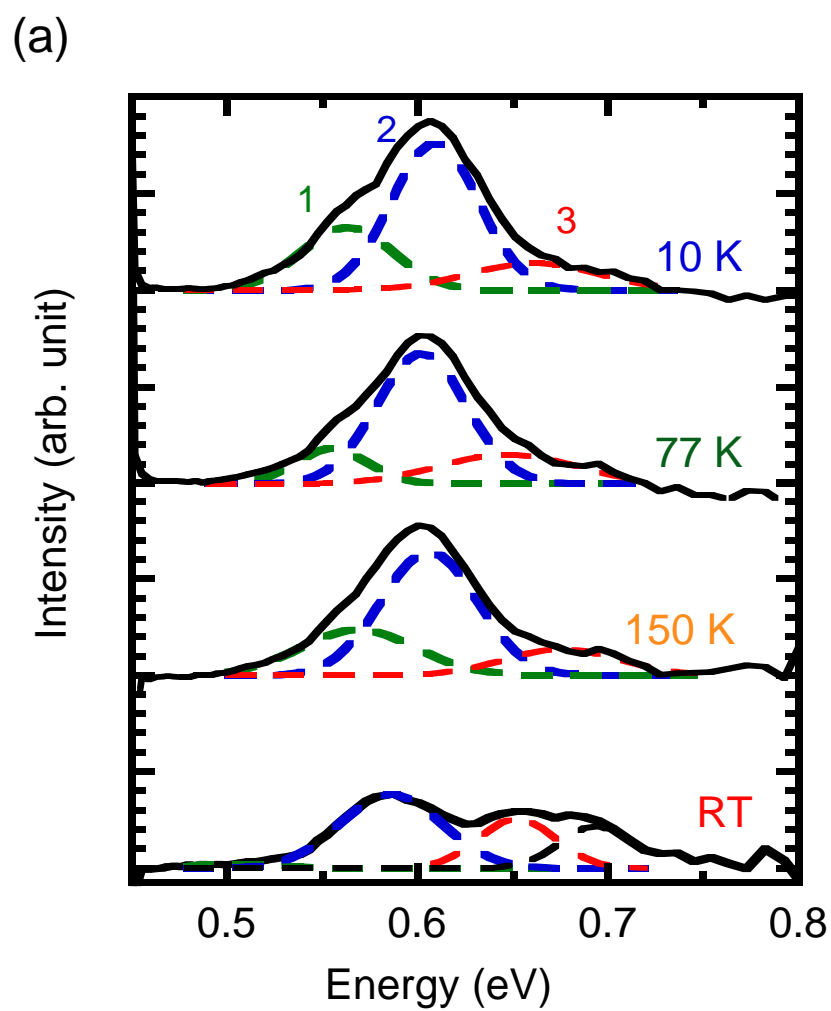


図 3.12 (a) 様々な測定温度で測定した試料 A の PL スペクトル。

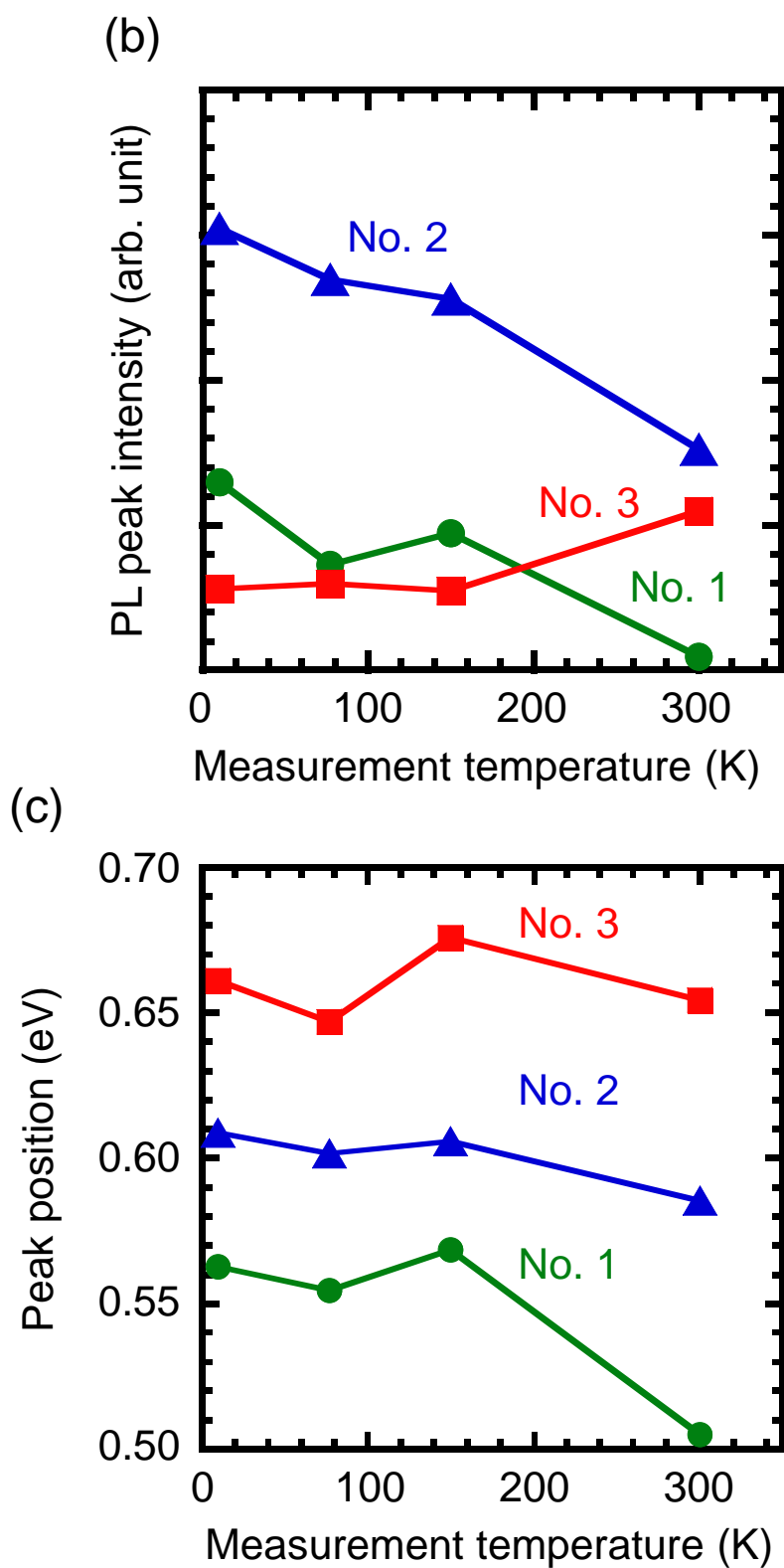


図 3.12 試料 A から得られた PL スペクトルの(b) 発光強度の測定温度依存性および(c) ピーク位置の測定温度依存性。

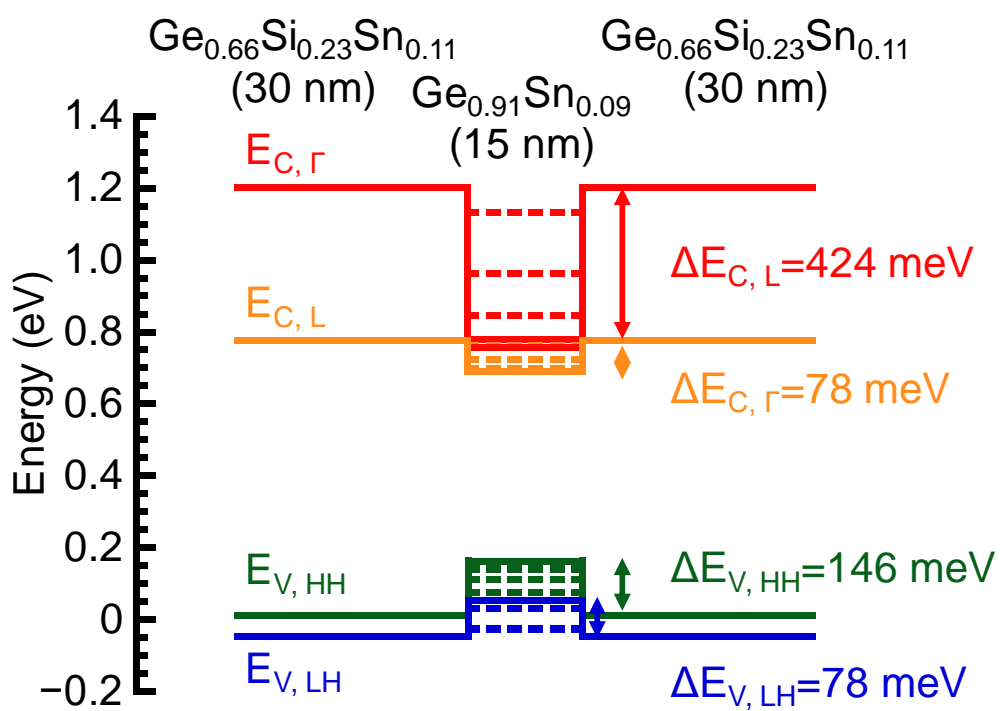


図 3.1312 試料 A のエネルギーバンド構造の理論計算結果。

3.5 まとめ

$\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ レーザーの室温でのレーザー発振実現に向けて、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ クラッド層の導入によるキャリア閉じ込め構造の形成を試みた。さらに、ヘテロ構造の結晶性やキャリア閉じ込め効果が発光特性に与える影響を調査した。

$\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長温度を適切に制御することで Sn 析出を抑制し、Ge 基板上に最大 50% の Si 組成を有する $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造のエピタキシャル成長に成功した。また、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層は Ge 基板に pseudomorphic に成長し、急峻な界面が形成された。一方で、Si 組成の高い $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層を用いた場合、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の結晶性が劣化した。これは、Si 組成の増大により $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の適切な成長温度が高温化し、下層の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の結晶性が劣化した影響であると推測される。

$\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ界面の価電子帯端におけるエネルギーバンドオフセット量を見積もった。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層中の Si 組の増大に伴い価電子帯端バンドオフセット量が増大した。さらに、理論計算[12]から算出されたエネルギーバンドギャップを足し合わせ伝導帯端におけるエネルギーバンドオフセット量を見積もった。 $\text{Ge}_{0.41}\text{Si}_{0.50}\text{Sn}_{0.09}$ を用いることで価電子帯および伝導帯端において $26 \text{ meV} (=k_B T @ \text{室温})$ を大きく超える 330 および 150 meV の大きなエネルギーバンドオフセットが得られた。

クラッド層を Ge から $\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.23}\text{Sn}_{0.11}$ とすることで、伝導帯端のバンドオフセット量が増大し、より効果的に $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層にキャリア閉じ込められ、発光強度が 3 倍に増大した。しかし、より高いバンドオフセット量が得られる $\text{Ge}_{0.49}\text{Si}_{0.42}\text{Sn}_{0.09}$ および $\text{Ge}_{0.41}\text{Si}_{0.50}\text{Sn}_{0.09}$ 層を用いた場合、点欠陥が増大し非発光再結合中心として働き発光強度が減少した。この結果から、エネルギーバンドオフセット量と結晶性の制御が重要であるといえる。

理論計算および PL スペクトルの温度依存性から、PL 測定でみられた複数の発光ピークの遷移過程を調査した。理論計算から、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層は間接遷移型の半導体であること推測された。また、PL スペクトルの温度依存性と合わせて考えると、得られた発光ピークは間接遷移お

よび直接遷移由来の2つの遷移過程に分類できた。

本章の研究結果から、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ レーザーの室温発振に向けた $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x / \text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造の結晶性やエネルギーバンド構造に関する1つの指針を示せた。一方で、室温発振には $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化が課題として残る。

参考文献

- [1] D. Stange, S. Wirths, R. Geiger, C. Schulte-Braucks, B. Marzban, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Zabel, T. Stoica, J. Hartmann, S. Mantl, Z. Ikonic, D. Grützmacher, H. Sigg, J. Witzens, and D. Buca, *ACS Photonics* **3**, 1279 (2016).
- [2] G. Sun, R. A. Soref, and H. H. Cheng, *Opt. Exp.* **18**, 19957 (2010).
- [3] D. Stange, N. Von Den Driesch, D. Rainko, S. Roesgaard, I. Povstugar, J. M. Hartmann, T. Stoica, Z. Ikonic, S. Mantl, D. Grützmacher, and D. Buca, *Optica* **4**, 185 (2017).
- [4] O. Gurdal, P. Desjardins, J. R. A. Carlsson, and N. Taylor, *J. Appl. Phys.* **83**, 162 (1998).
- [5] A. I. Nikiforov, V. I. Mashanov, V. A. Timofeev, O. P. Pchelyakov, and H.-H. Cheng, *Thin Solid Films* **557**, 188 (2014).
- [6] K. Ueda, K. Kinoshita, and M. Mannami, *Surf. Sci.* **145**, 261 (1984).
- [7] V. R. D'Costa, J. Tolle, C. D. Poweleit, J. Kouvetakis, and J. Menéndez, *Phys. Rev. B* **76**, 035211 (2007).
- [8] S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors Numerical Data and Graphical Information*, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999).
- [9] A. N. Morozov and V. T. Bublik, *J. Cryst. Growth* **97**, 475 (1989).
- [10] A. Pillukat, K. Karsten, and P. Ehrhart, *Phys. Rev. B* **53**, 7823 (1996).
- [11] J. D. Lee, T. Nagotomi, G. Mizutani, and K. Endo, *J. Surf. Anal.* **16**, 42 (2009).
- [12] R. Ranjan and M. Das, *Opt. Quant. Electron.* **48**, 201 (2016).
- [13] S. R. Johnson, D. Ding, J.-B. Wang, S.-Q. Yu, and Y.-H. Zhang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 1077 (2007).
- [14] J. Brunner, U. Menczgar, M. Gail, E. Friess, and G. Abstreiter, *J. Cryst. Growth* **127**, 443 (1993).
- [15] D. Stange, S. Wirths, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, Z. Ikonic, J. M. Hartmann, S. Mantl, D. Grützmacher, and D. Buca, *ACS Photonics* **2**, 1539 (2015).

第4章 歪緩和による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化

4.1 はじめに

半導体レーザーの室温動作には、第3章で述べたクラッド層導入によるキャリア閉じ込め構造の形成に加えて、発光層の直接遷移化による高発光効率化が重要である。光電融合に向けた発光素子材料の候補である $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ は、無歪の場合 Sn 組成 9% で直接遷移化すると予測されている[1]。一方で、圧縮歪を有していると直接遷移となる Sn 組成は高くなる[2]。第3章では、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造を Ge 基板上に pseudomorphic に成長させた。そのため、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の Sn 組成は 9% であるものの、1.3% の圧縮歪を有しているため理論計算から間接遷移型であるとわかった。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化には圧縮歪の低減が必要である。

本研究では、ヘテロ構造中の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の歪緩和に向けて、下層の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の歪緩和による大格子定数化を検討した。下層の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層が歪緩和により大格子定数化できれば、上層に形成する $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の歪が緩和し圧縮歪を低減できる。しかし、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の歪緩和手法は未だ確立されていない。IV 族半導体薄膜の歪緩和技術は、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の系での成長膜および基板へのイオン注入[3–5]や、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の系での Si 基板上へ Ge を堆積させた仮想 Ge 基板[6]上への成長が報告されている。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の場合、成長膜へのイオン注入は再結晶熱処理が必要であり、Sn 析出が懸念されるため不適であると考えられる。そこで本研究では、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の歪緩和手法としてイオン注入された基板および仮想 Ge 基板上への成長を検討した。

本章では、上記の方法により直接遷移が期待される歪緩和した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を有する $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の形成を試みた。また、形成したヘテロ構造の光学特性を調査した。

4.2 実験方法

4.2.1 仮想 Ge 基板上への成長

初めに仮想 Ge 基板の形成方法について説明する。基板として p-Si(001)を用いた。基板に対し、2.1.1 節で述べた手法により化学洗浄および MBE 装置の成長室内での熱処理により基板の表面清浄化を行った。その後、RHEED により Si(001)清浄表面特有の 2×1 再配列構造に由来するパターンを得た。表面の清浄化後、K-cell を用いて Ge 層を 40 nm 成長した。成長温度は $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。成長後、大気中に取り出し後、 N_2 雰囲気中で $450\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 1 分間成長後熱処理 (Post Deposition Annealing: PDA) を行った。

次に仮想 Ge 基板上への $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層およびヘテロ構造の形成について説明する。上記の手順で作製した仮想 Ge 基板に対して、2.1.1 節で述べた手法により化学洗浄および MBE 装置内での熱処理により仮想 Ge 基板の表面清浄化を行った。RHEED により Ge(001)清浄表面の形成を確認後、50 nm の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ (15 nm)/ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ (15 nm)/ $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ (50 nm) 二重ヘテロ構造を形成した。すべての層の成長温度は $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ とした。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の設計 Sn 組成は 9%とした。また、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の設計組成は、(1)歪緩和した際の格子定数が $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層と等しくなる、および(2)理論計算[2]から求められる伝導帯端オフセット量が最大になるという 2 つの条件を満たす Si 組成 33%および Sn 組成 18%とした。

4.2.2 イオン注入 Ge 基板上へのヘテロ構造の形成

基板には p-Ge(001)を用いた。基板を 1%フッ酸に 30 秒浸漬させた後、1 分間超純水でオーバーフローを施し、 N_2 ブローにより基板表面を乾燥させた。その後、基板をイオン注入装置し搬入し、B イオンの注入を行った。注入条件は、ドーズ量 $3\times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ 、加速エネルギー 20 keVとしてイオンチャネリングを防ぐために基板を 7 度傾けて行った。図 4.1 に今回の注入条件で行った TRIM (TRansportation of Ion in Material) シミュレーションの結果を示す。加速エネルギーは、先行研究[5]である Si 基板への Ar イオン注入による歪緩和 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の形成の際に、歪緩和率が最大となる条件と欠陥密度のピーク位置が同等となるように決定した。一部の試料

においてはイオン注入後、 N_2 雰囲気で 550°C 、1 分間熱処理を行い、イオン注入によるダメージを回復した。この熱処理を本論文では **pre-annealing** と呼ぶことにする。

熱処理後、2.1.1 節で述べた手法により化学洗浄および MBE 装置中での熱処理を行い、RHEED で基板表面の清浄化を確認した後、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ (15 nm)/ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ (15 nm)/ $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ (30 nm) 二重ヘテロ構造を形成した。各層の成長温度および設計組成は 4.2.1 節の仮想 Ge 基板上での二重ヘテロ構造の成長と同様である。

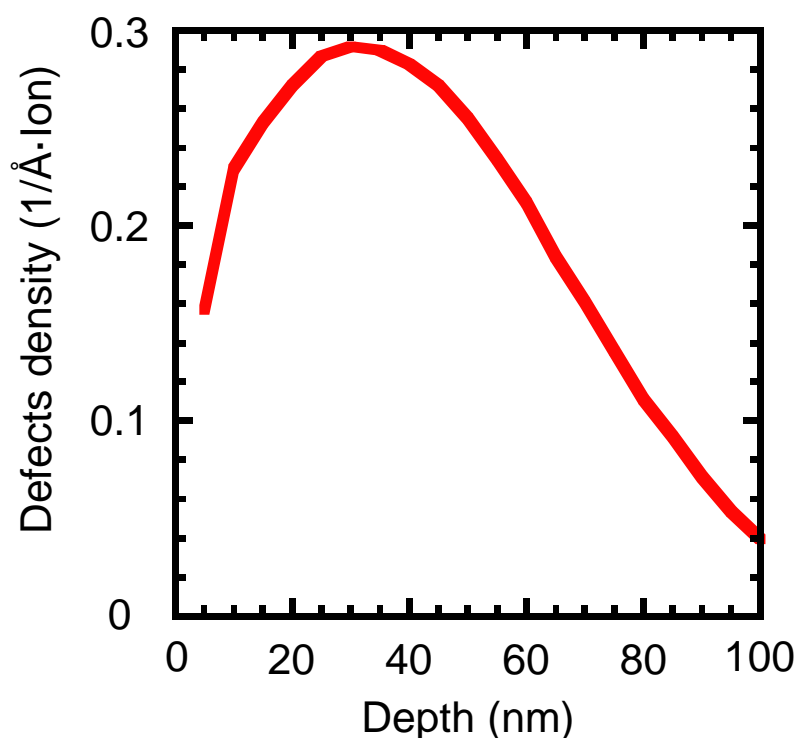


図 4.1 Ge 基板への B イオン注入の TRIM シミュレーションの結果。
イオン注入条件は、加速エネルギー 20 keV である。

4.3 仮想 Ge 基板上の歪緩和した二重ヘテロ構造の結晶構造評価

本節では、成長温度および PDA 温度が仮想 Ge 基板の結晶性へ与える影響を調査し、その結晶性が上層に成長させた $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層に与える影響を調査した。さらに、仮想 Ge 基板上に歪緩和した $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造を形成した。

図 4.2(a)–(c)に成長温度 200 °C、PDA 温度 450~650 °C の条件で形成した仮想 Ge 基板上に $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層を成長させた試料の XRD-2DRSM 測定結果を示す。また、図 4.3(a)–(c)に PDA 温度 550 °C、成長温度 200~400 °C の条件で形成した仮想 Ge 基板上に $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層を成長させた試料の XRD-2DRSM を示す。すべての試料において仮想 Ge 基板および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層が歪緩和して成長することがわかる。図 4.4(a)に XRD-2DRSM から算出された $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の DSR と仮想 Ge 基板の PDA 温度の関係を示す。PDA 温度が 450 および 550 °C の場合、DSR はそれぞれ 55 および 57%と見積もられ大きな違いはみられなかった。一方で、PDA 温度が 650 °C の場合、DSR は 40%と見積もられ大きく減少した。同様に、図 4.4(b)に DSR と仮想 Ge 基板の成長温度の関係を示す。PDA 温度は 650 °C である。仮想 Ge 基板の成長温度が 200 および 300 °C の場合、DSR はそれぞれ 40 および 37%と見積もられ、大きな違いはみられなかったが、仮想 Ge 基板の成長温度が 400 °C の場合 DSR は 51%と見積もられ、大きく増大した。以上の結果は、仮想 Ge 基板が上層の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の歪緩和に大きく影響を与えていることを示唆している。

そこで仮想 Ge 基板の結晶性を評価した。図 4.5(a)および(b)に成長温度 200 °C、PDA 温度 450~650 °C の条件で仮想 Ge 基板を形成した試料の $\text{Ge}004$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y004$ の XRD ω ロッキングカーブを示す。見積もられた ω ロッキングカーブの半値幅と PDA 温度の関係を図 4.5(c)に示す。PDA 温度の上昇に伴い $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ および Ge の半値幅が減少した。これは、高温での熱処理により仮想 Ge 基板の結晶性が向上しており、その影響で上層に成長した $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の結晶性も向上する考えられる。

また、図 4.6(a)に PDA 温度 550 °C、成長温度 200~400 °C の条件で仮想 Ge 基板を形成し

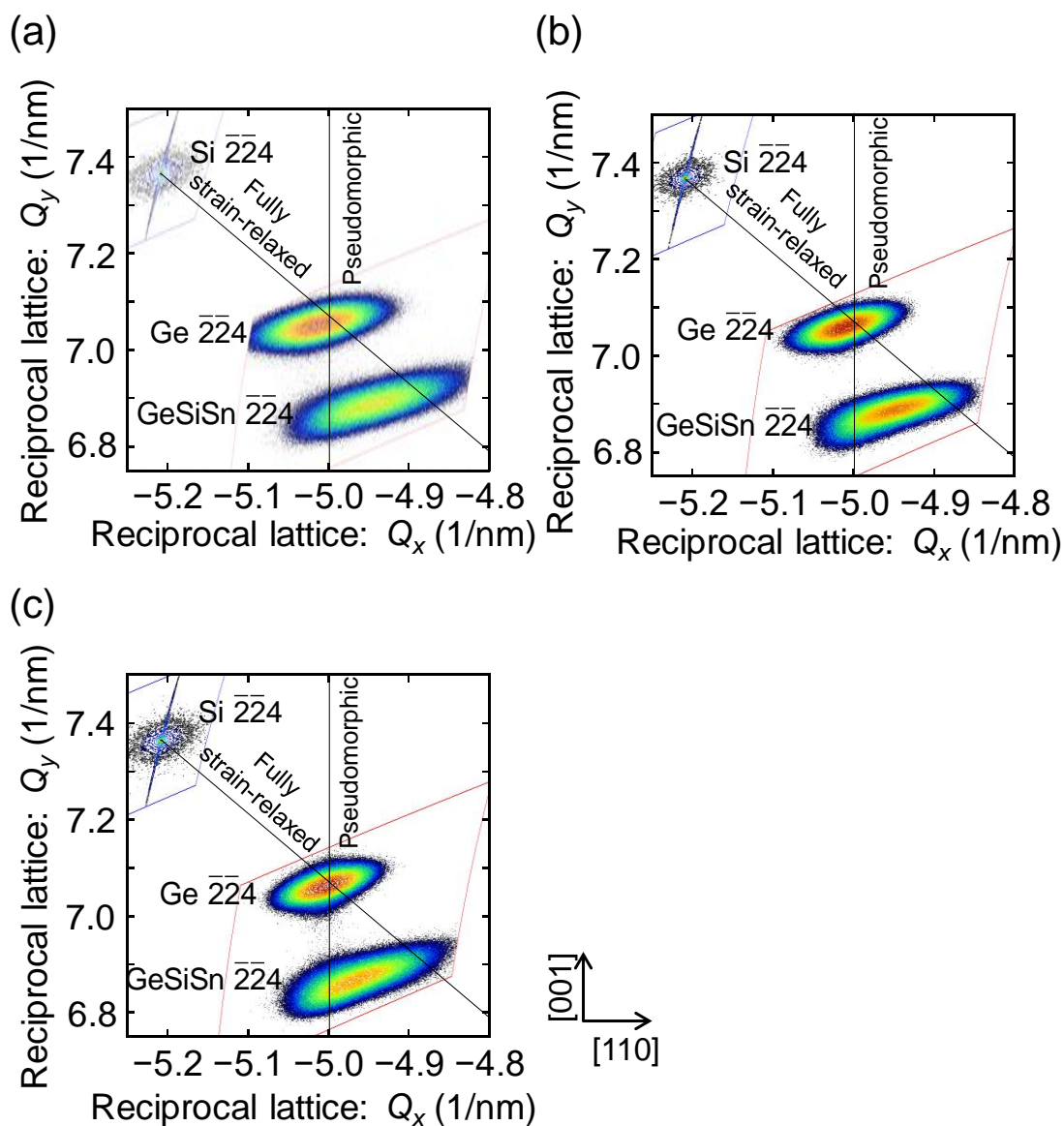


図 4.2 仮想 Ge 基板上へ成長した $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の XRD-2DRSM 測定結果。仮想 Ge 基板の成長条件は成長温度 200 °C、PDA 温度は (a) 450、(b) 550、および(c) 650 °C。

た試料の Ge004 および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y004$ の XRD ω ロッキングカーブを示す。見積もられた ω ロッキングカーブの半値幅と PDA 温度の関係を図 4.6(b)に示す。仮想 Ge 基板の成長温度が 200 および 300 °C の場合、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ および Ge の半値幅に大きな変化はなかった。しかし、成長温度が 400 °C の場合、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ および Ge の半値幅が増大する。得られた様々な条

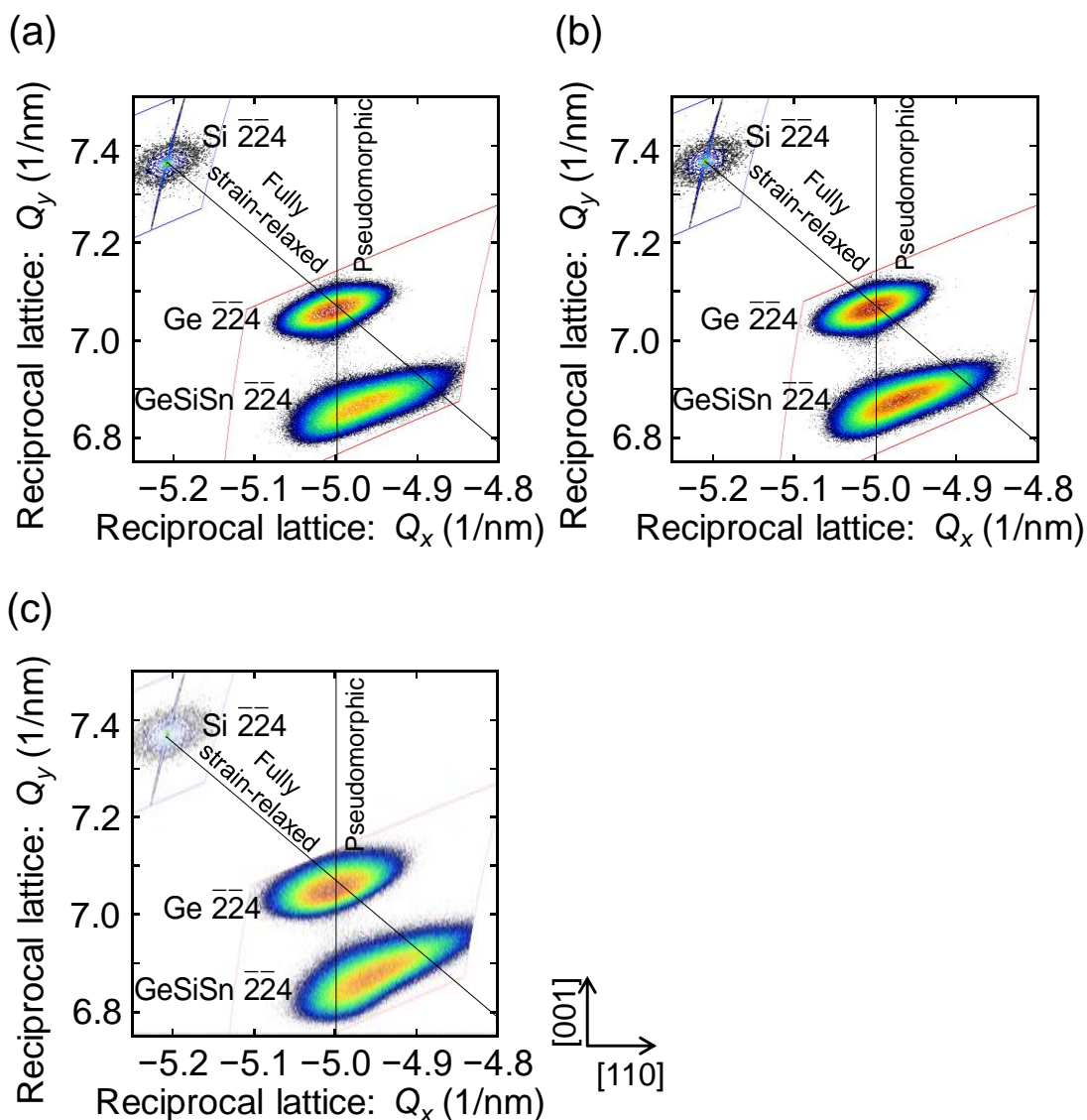


図 4.3 仮想 Ge 基板上へ成長した $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の XRD-2DRSM 測定結果。仮想 Ge 基板の PDA 温度は $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、成長温度は(a) $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、(b) $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、および(c) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

件で形成した仮想 Ge 基板上の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の DSR と仮想 Ge 基板の ω ロッキングカーブの半値幅の関係を図 4.7 に示す。 ω ロッキングカーブの半値幅の増大と共に、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の DSR が増大している。 ω ロッキングカーブの半値幅は結晶面の面内傾斜を反映しており、半値幅が大きい程面内の傾斜が大きい。つまり、仮想 Ge 基板上の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の歪緩和は仮想 Ge 基板の面内傾斜が関係しており、傾斜が大きい程 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の DSR が大きく

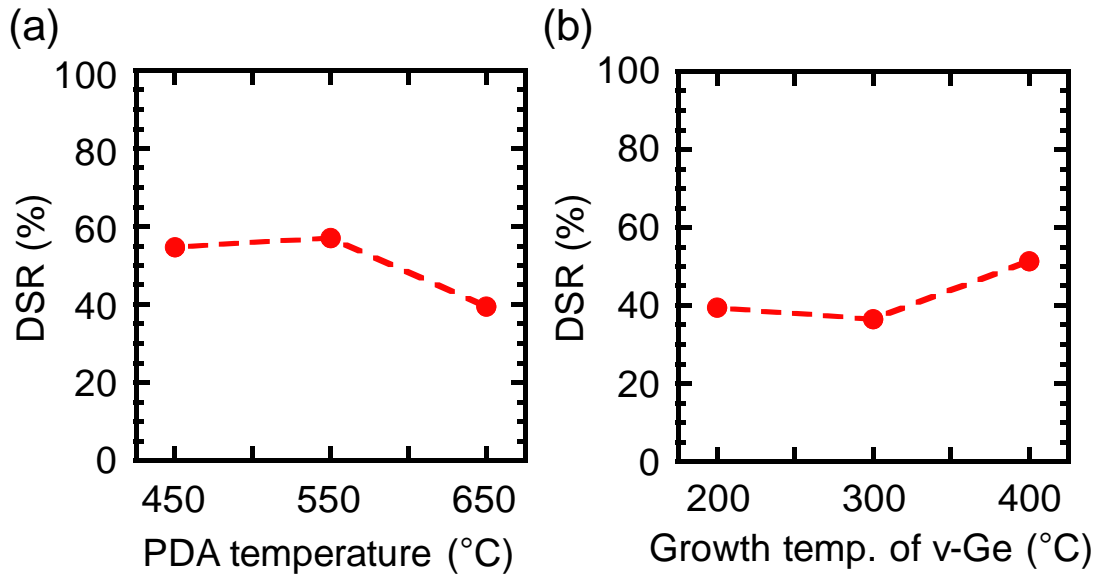


図 4.4 (a) 仮想 Ge 基板の PDA 温度と $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の DSR の関係。(b) 仮想 Ge 基板の成長温度と $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層 DSR の関係。

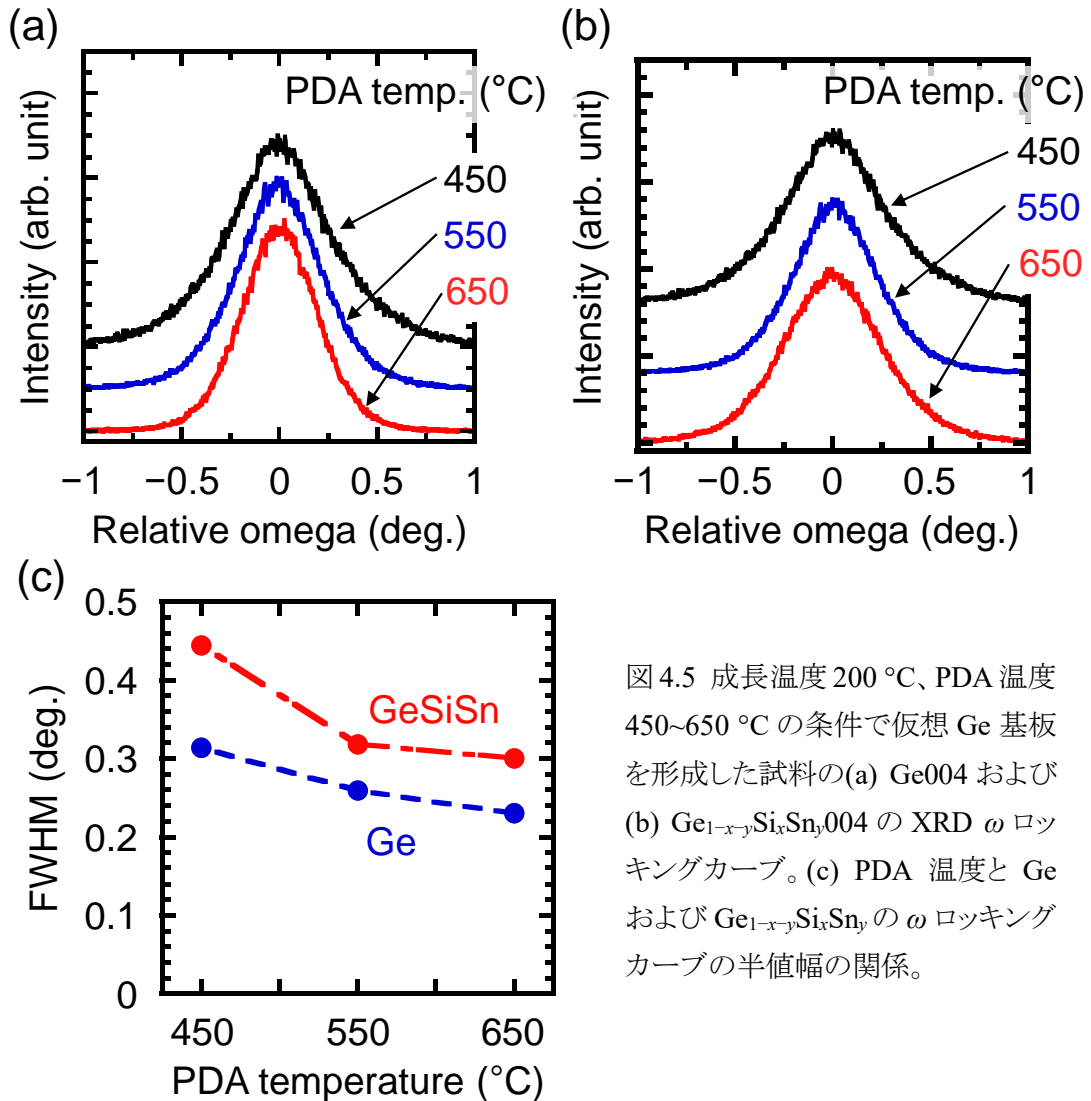


図 4.5 成長温度 200 °C、PDA 温度 450~650 °C の条件で仮想 Ge 基板を形成した試料の(a) Ge004 および (b) $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y004$ の XRD ω ロッキングカーブ。(c) PDA 温度と Ge および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の ω ロッキングカーブの半値幅の関係。

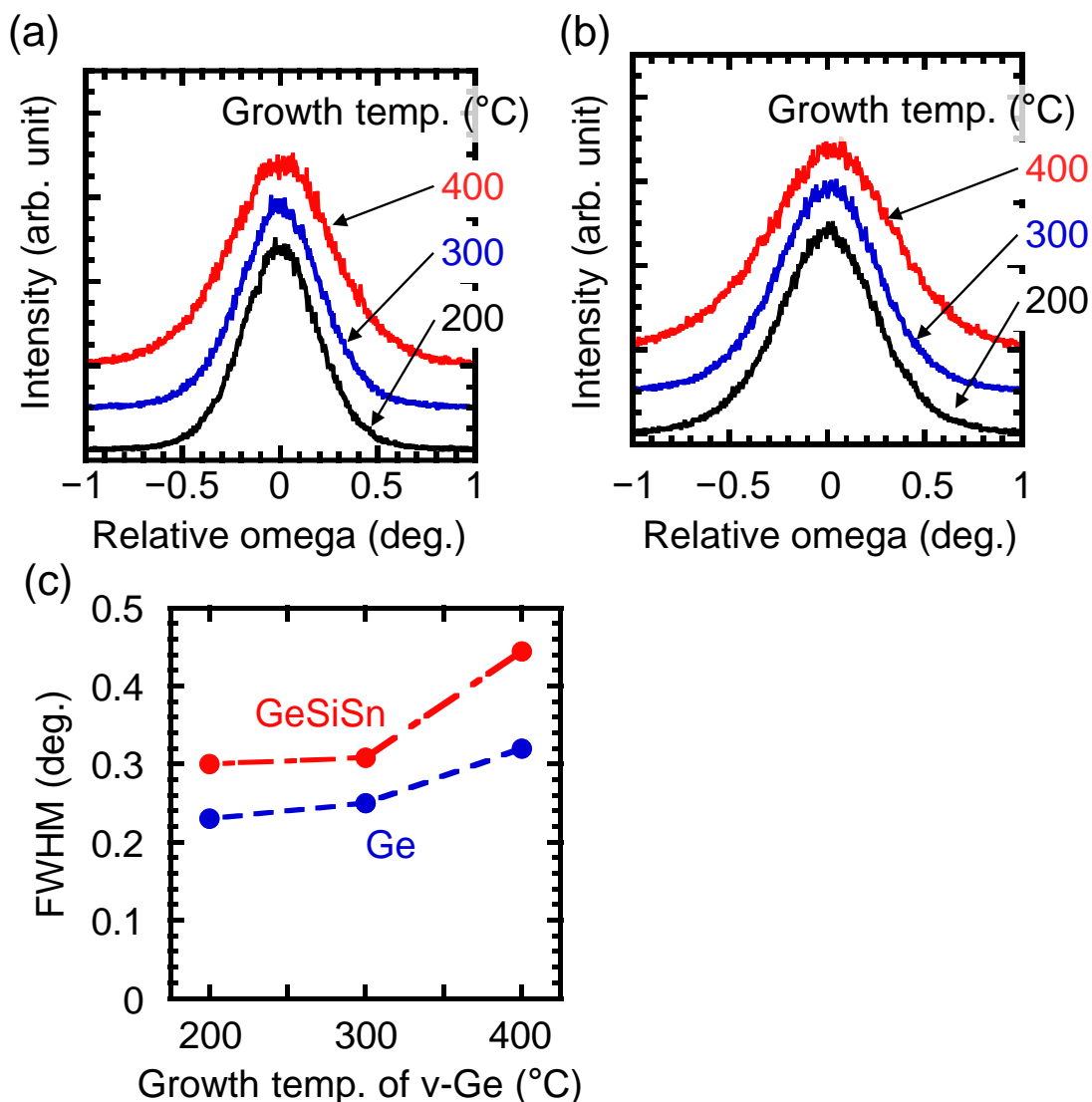


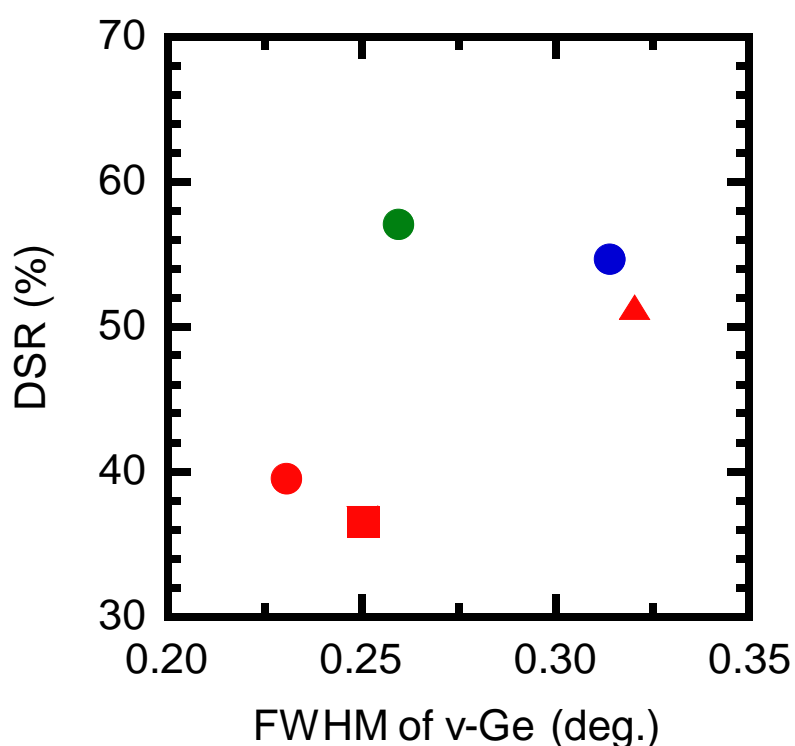
図 4.6 (a) PDA 温度 650 °C、成長温度 200～400 °C の条件で仮想 Ge 基板を形成した試料の Ge004 および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y004$ の XRD ω ロッキングカーブ。(c) 成長温度と Ge および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の ω ロッキングカーブの半値幅の関係。

なる。

以上のように、仮想 Ge 基板上に成長した場合は第 3 章で述べた Ge 基板上での成長と異なり歪緩和が発生する。これは、我々の研究グループにおいて Takeuchi が報告した仮想 Ge 基板上での $\text{Ge}_{0.974}\text{Sn}_{0.026}$ の歪緩和[7]と同様な機構であると考えられる。仮想 Ge 基板中の貫通転位が $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{v-Ge}$ 界面まで到達し、この貫通転位が $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層にも引き継がれ

て成長したため、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の歪が緩和したと考えられる。

次に、仮想 Ge 基板上への $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の形成を行った。仮想 Ge 基板の形成条件は、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の結晶性および DSR を考慮して成長温度 200 °C、PDA 温度 550 °C とした。図 4.8 に仮想 Ge 基板上に形成した $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の各層形成後の RHEED パターンを示す。仮想 Ge 基板成長後および PDA 後では、ストリーク状のパターンが観測され、平坦な表面を有する Ge 層がエピタ



Growth Temp. (°C)	PDA Temp. (°C)	Symbol
200	450	●
	550	●
	650	●
300	650	■
400	650	▲

図 4.7 様々な条件で作製した仮想 Ge 基板上に形成した $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の DSR と仮想 Ge 基板の Ge004 の ω ロッキングカーブの半値幅の関係。

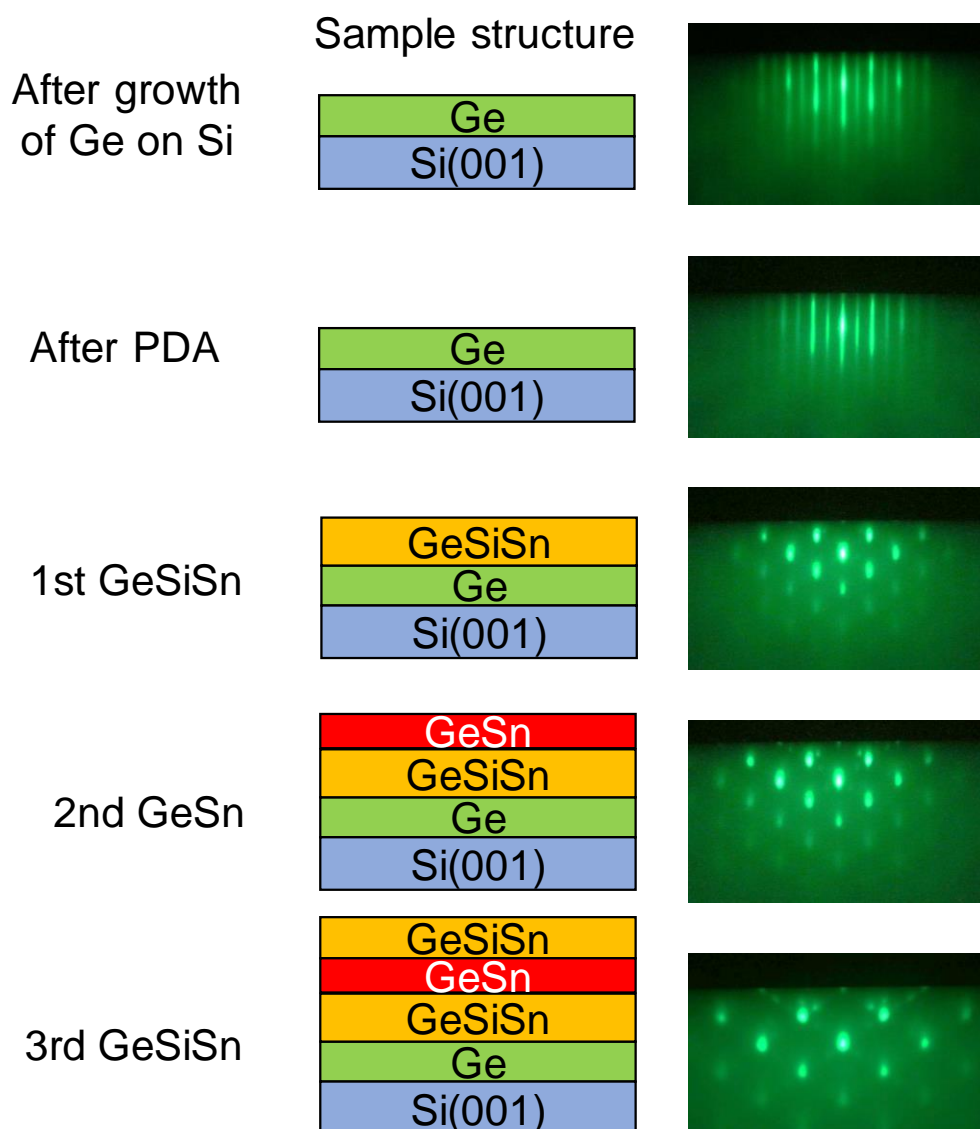


図 4.8 仮想 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造の各層成長後の RHEED パターン。

キシャル成長していることがわかる。しかし、1 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層成長後では、スポット状のパターンが観測され、エピタキシャル成長しているものの表面の平坦性が悪化することが示唆された。さらに、2 層目の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層および 3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層成長後には、1 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層に見られたスポット状のパターンに加えて分数次の位置にスポット状のパターンがみられた。これは、過去の Ge(001) 上に形成した膜厚 33 nm の $\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$ の報告[8]から積層欠陥に起因していると考えられる。

次に、形成した二重ヘテロ構造の結晶構造を XRD より評価した。図 4.9 に仮想 Ge 基板上

に成長させた二重ヘテロ構造の XRD-2DRSM を示す。Si 基板および仮想 Ge 基板由来のピークの他に1つのピークが観測された。図 4.8 の RHEED パターンからすべての層がエピタキシャル成長していることが確認できるので、図 4.9 においては二重ヘテロ構造の各層に由来するピークはすべて1か所に重なっていると考えられる。つまり、1層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層は歪緩和して成長し、2層目の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層および3層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層は1層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層に pseudomorphic に歪緩和して成長している。このピーク位置から $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の組成および DSR はそれぞれ 9%および 22%と見積もられた。

また、図 4.10 に仮想 Ge 基板上に成長させた二重ヘテロ構造から得られたラマンスペクトルを示す。ラマンシフトの値はバルク Ge 中の Ge-Ge 結合由来のピーク (301 cm^{-1} [9]) を基準に補正した。ラマンスペクトルにおいて 295 cm^{-1} 付近にピークが見られた。これは、2層目の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層由来のピークである。加えて、280、340、および 450 cm^{-1} 付近にもピークが見られた。過去の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層のラマンスペクトルの報告[9]を参考にすると、3つのピークはそれぞれ3層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層中の Ge-Ge、Si-Ge、および Si-Si 結合由来のピークであるといえる。この Ge-Ge 結合由来のピーク位置と図 4.9 の XRD-2DRSM のピーク位置から $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の Si および Sn 組成はそれぞれ 33%および 19%、また DSR は 22%と見積もられた。

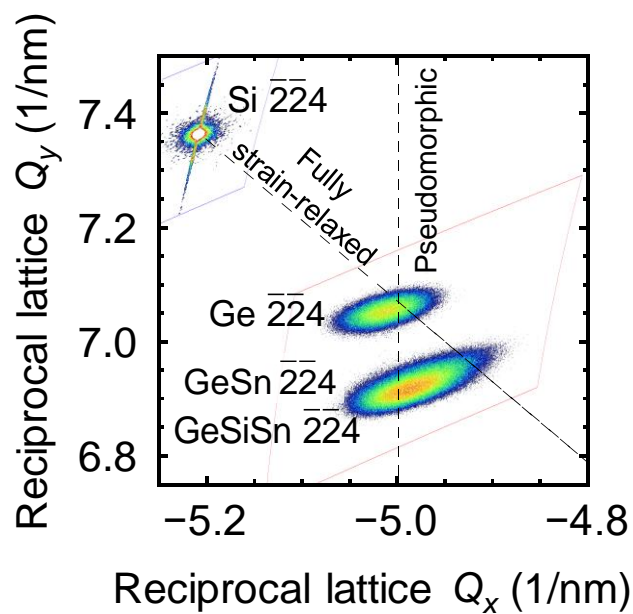


図 4.9 仮想 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造の XRD-2DRSM 測定結果。

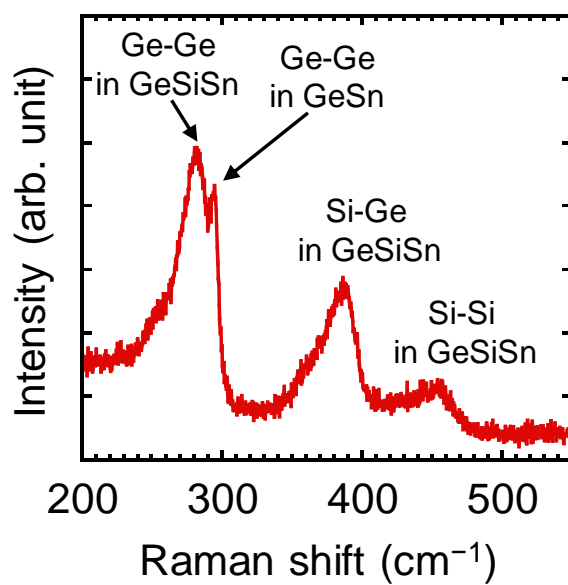


図 4.10 仮想 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造のラマンスペクトル。

4.4 B イオン注入 Ge 基板上の歪緩和した二重ヘテロ構造の結晶構造評価

本節では、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の歪緩和を目指し、B イオン注入した Ge 基板上へ二重ヘテロ構造形成を試みた。さらに、形成した二重ヘテロ構造の結晶構造を評価した。

図 4.11(a)および(b)に pre-annealing を施さなかった場合および施した場合の各層成長後の RHEED パターンを示す。Ge 基板にイオン注入後 pre-annealing を施さなかった場合、1 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層成長後からスポット状のパターンが観測され、2 層目および 3 層目を成長した後もスポット状のパターンがみられた。これは、形成した各層の表面の結晶構造が劣悪であることを示唆しており、430 °C、30 分間の基板表面清浄化熱処理ではイオン注入のダメージの回復に不十分であることを示している。一方で、pre-annealing を施した場合、1 層目成長後スポットとストリークが混在したパターンがみられた。さらに 2 層目、3 層目と成長を進めると、よりスポット状のパターンとなったがストリーク状のパターンもみられた。また、すべての層成長後において、仮想 Ge 基板上での成長の場合と同様に、分数次の位置にスポット状のパターンがみられ、過去の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の報告[8]から積層欠陥の存在が示唆される。この結果から、pre-annealing を施した場合、積層欠陥の導入が示唆されるもののイオン注入 Ge 基板に 3 層すべてがエピタキシャル成長することがわかる。

次に、形成した二重ヘテロ構造の結晶構造を XRD により評価した。図 4.12 に pre-annealing を施した場合および施さなかった場合の 004 面の XRD $2\theta-\omega$ 測定の結果を示す。pre-annealing を施さなかった場合、Ge 基板由来の回折ピークのみが観測された。この結果から、成長させた二重ヘテロ構造の各層の結晶性が劣悪であると考えられ、図 4.11(a)に示した RHEED の結果と整合している。これに対し、pre-annealing を施した場合、Ge 基板由来の回折ピークに加えて二重ヘテロ構造の各層に由来していると考えられる 2 つの回折ピークが観測された。イオン注入 Ge 基板上へ二重ヘテロ構造をエピタキシャル成長する際には、pre-annealing により基板のイオン注入によるダメージを回復させることが必須である。

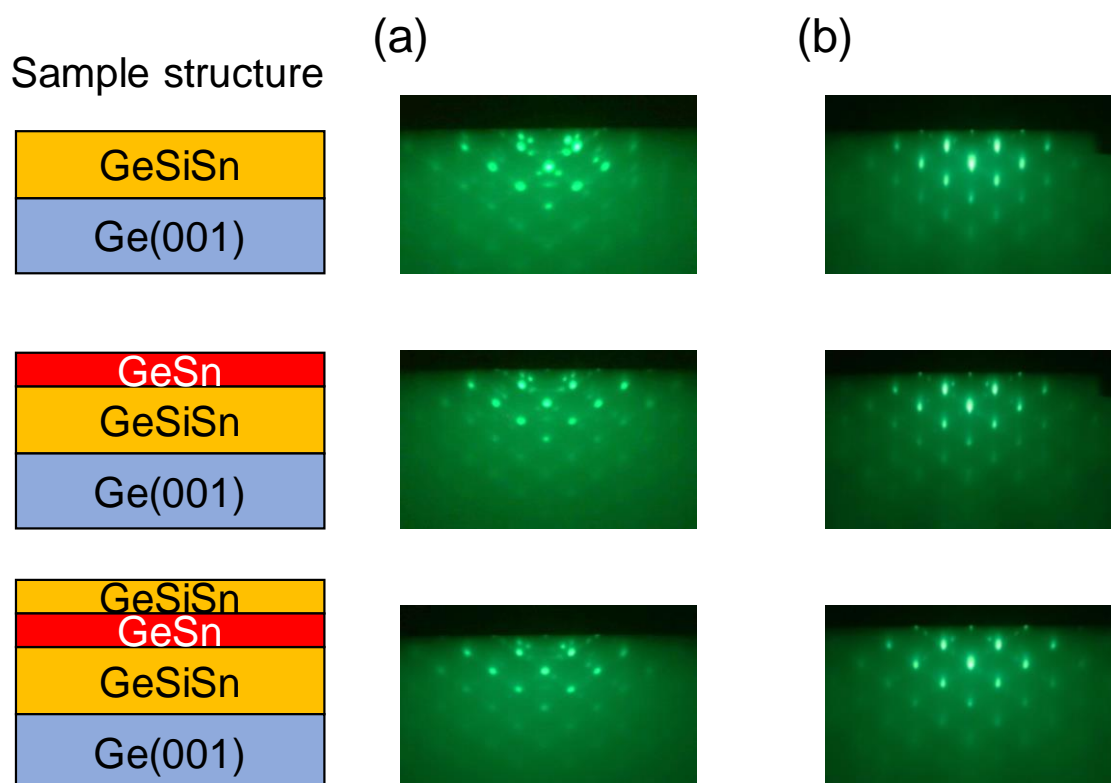


図 4.11 イオン注入 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造の各層成長後の RHEED パターン。(a) pre-annealing なし、(b) pre-annealing あり。

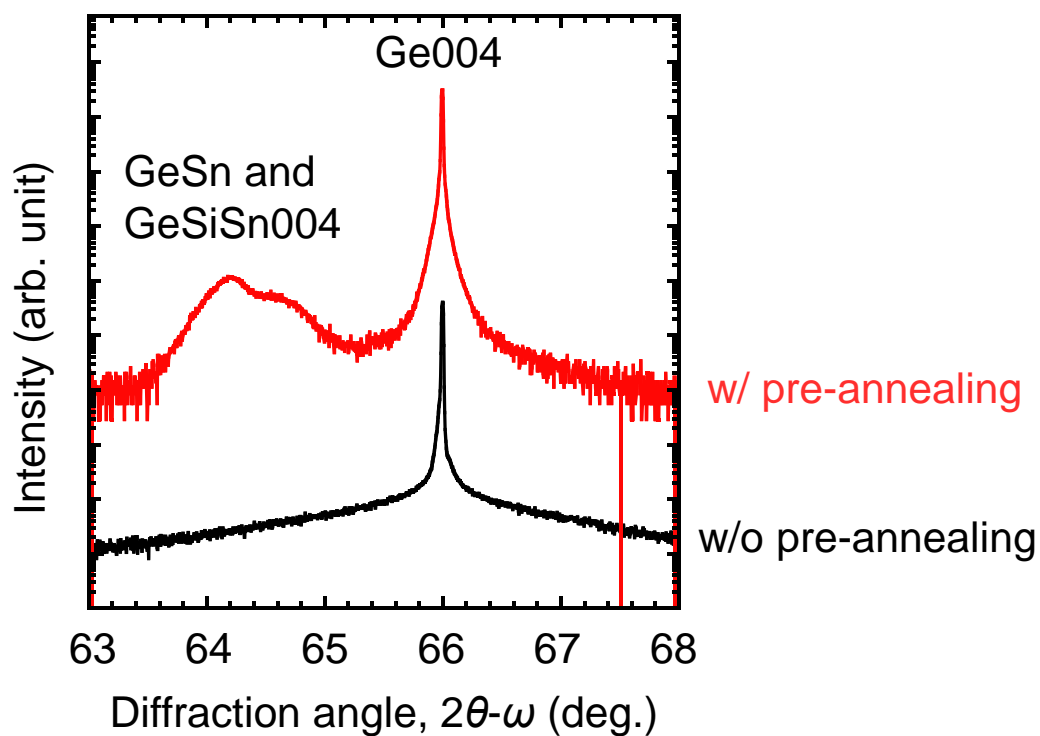


図 4.12 イオン注入 Ge 基板に pre-annealing を施した場合および施さなかった場合のそれぞれの基板上に形成した二重ヘテロ構造 004 面の XRD 2θ - ω 測定結果。

二重ヘテロ構造が形成できた pre-annealing を施した場合の二重ヘテロ構造の結晶性を詳細に調査した。図 4.13 に pre-annealing を施したイオン注入基板に成長させた二重ヘテロ構造の XRD-2DRSM 測定結果を示す。XRD 2θ - ω 測定と同様に、Ge 基板由来のピークに加えて DSR の異なる 2 つのピークがみられた。3 層目の DSR は 1 層目よりも小さくなることは考えにくいため、 $Q_x = -4.98 \text{ nm}^{-1}$ の DSR が小さいピークは 1 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層に由来したピークであり、 $Q_x = -4.95 \text{ nm}^{-1}$ の DSR が大きいピークは 3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層由来のピークであると推察される。しかし、2 層目の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層由来のピークの同定はできなかった。そこで、ラマン分光測定により 2 層目の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の組成および DSR の評価を試みた。ラマン分光測定の結果を図 4.14 に示す。ラマンシフトの補正は 4.3 節と同様に行った。300 cm^{-1} 付近に $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の Ge-Ge 結合由来のピークが観測され、Sn 組成および DSR はそれぞれ 11% および 46% と見積もられた。この結果から、図 4.13 の XRD-2DRSM において $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層由来のピークは 3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層由来のピークと重なっていると推測される。加えて 280、380、および 450 cm^{-1} 付近にピークが観測され、過去の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ のラマン分光測定の報告[9]から、3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の Ge-Ge、Si-Ge、および Si-Si 結合由来のピークであると推定される。このラマン分光測定の結果および図 4.13 の XRD-2DRSM の結果から、3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の Si および Sn 組成はそれぞれ 28% および 19%、DSR は 46% と見積もられた。加えて、1 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長条件も 3 層目と同じであるため組成は同一と仮定すると、1 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の Si および Sn 組成はそれぞれ 28% および 19%、DSR は 22% と見積もられた。このイオン注入 Ge 基板による歪緩和は、イオン注入 Si 基板上での $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の歪緩和の先行研究[5]と同様に、熱処理後に一部残存しているイオン注入により生成された基板表面近傍の欠陥が転位の発生源となったことに起因していると考えられる。

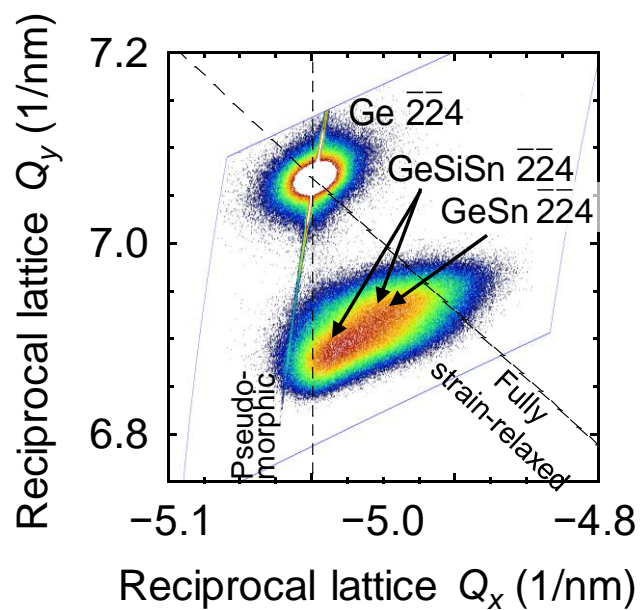


図 4.13 pre-annealing を施したイオン注入 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造の XRD-2DRSM 測定結果。

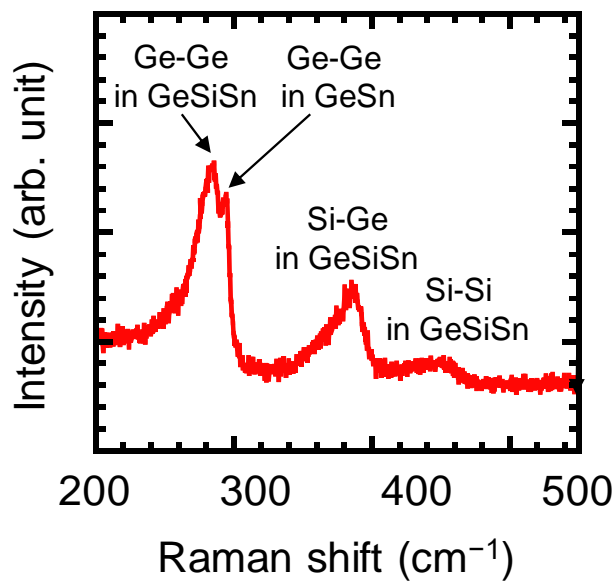


図 4.14 pre-annealing を施したイオン注入 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造のラマンスペクトル。

4.5 歪緩和二重ヘテロ構造の光学特性

本節では、前節までに 2 つの方法で形成した歪緩和率の異なる歪緩和 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ / $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ / $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の光学特性について述べる。

図 4.15 に仮想 Ge 基板上および pre-annealing を施したイオン注入 Ge 基板上に形成した $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ / $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ / $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の PL スペクトルを示す。測定温度は室温であり、励起光強度は 0.9 W である。どちらの試料においてもブロードなピークが観測された。これまでに A. A. Tonkikh らは、様々な Sn 組成の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を有する $\text{Ge}/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ 二重ヘテロ構造の PL 測定の結果を報告しており、Sn 組成の違いに関わらないブロードな欠陥由来のピークを報告している[10]。この報告を考慮すると、このピークの起源の候補としては膜中の欠陥などが考えられる。発光ピークの由来の同定には異なる Sn 組成を有する $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の PL スペクトルを取得するなど、より詳細な調査が必要である。イオン注入 Ge 基板上に形成した試料からは、0.64 eV に鋭いピークが観測された。しかし、第 3 章で述べた Ge 基板上に

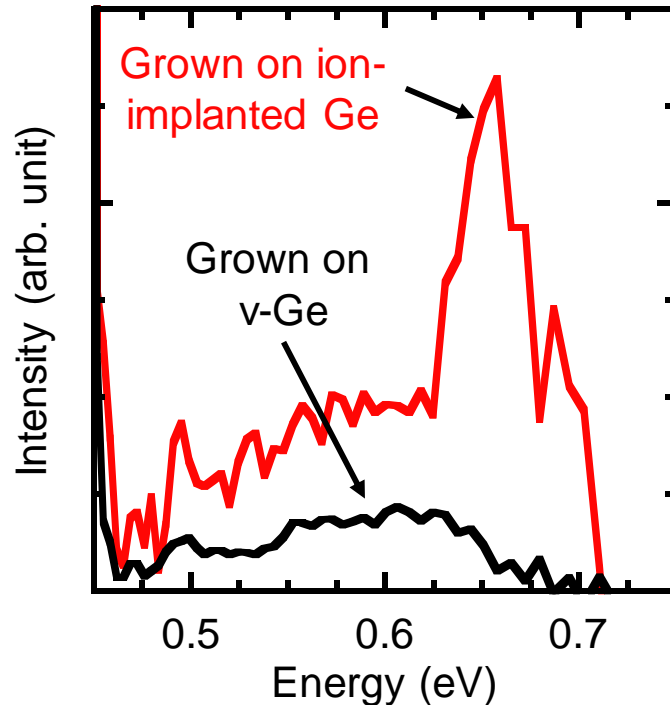


図 4.15 仮想 Ge 基板およびイオン注入 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造から得られた PL スペクトル。測定温度は室温である。

pseudomorphic に成長させた二重ヘテロ構造と比較すると、発光強度が約 1/10 に低下した。これは、XRD-2DRSM や RHEED の結果から歪緩和による結晶性の劣化に起因していると考えられる。

イオン注入 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造で 0.64 eV にみられたピークの起源を理論計算から求めたエネルギーバンド構造と PL スペクトルの温度依存性から推察した。図 4.16 にイオン注入 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造中 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層と同等の組成である $\text{Ge}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}$ の L 点および Γ 点のエネルギー位置の歪率依存性を示す。図 4.16 のエネルギーの基準はバルク Ge の価電子帯上端であり、負の歪率は圧縮歪を示している。高圧縮歪域では、 Γ 点より L 点の方が低エネルギー側に存在し間接遷移型である。圧縮歪量が減少するに従い Γ 点の方が L 点に比べて急速に低エネルギー側にシフトし、圧縮歪率 0.74% 以下になると Γ 点の方が L 点より低エネルギー側に位置するようになり直接遷移化すると予測される。イオン注入 Ge 基板上に形成した場合、図 4.13 に示した XRD-2DRSM から $\text{Ge}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}$ 層の歪率は -0.64% と見積もられ、理論計算から直接遷移型半導体であると考えられる。

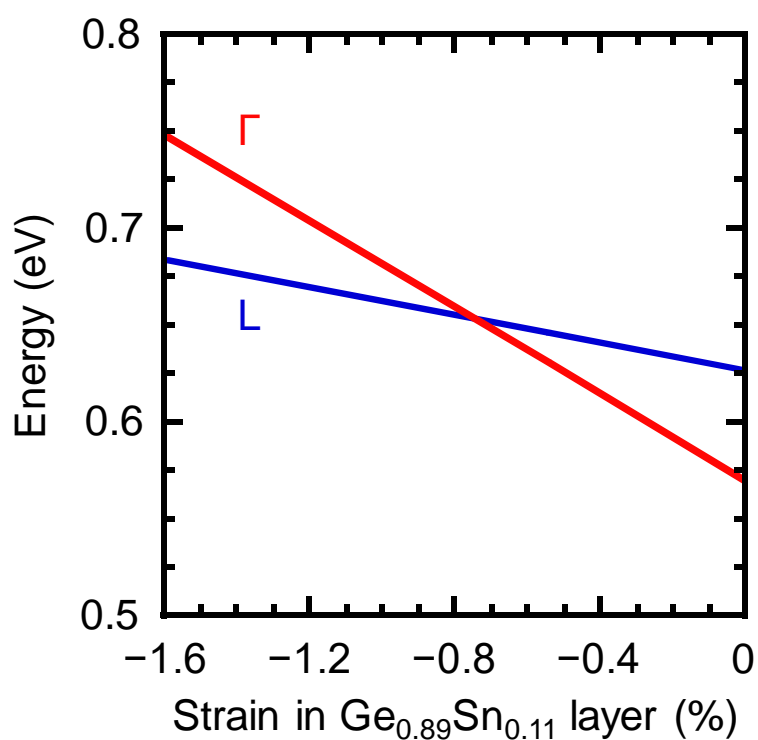


図 4.16 $\text{Ge}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}$ の Γ 点および L 点の歪率依存性。歪の負の値は圧縮歪を表す。

図 4.17(a)に室温、150、77、および 10 K で測定したイオン注入 Ge に形成した二重ヘテロ構造の PL スペクトルを示す。10 K から 150 K の低温領域において、ピーク位置の顕著な変化はみられなかった。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の低温でのピーク位置は、エネルギーバンドギャップの変化に加えて第 3 章で述べたように結晶欠陥の影響を受けると報告されており[11]、この 2 つの効果の重ね合わせでピーク位置の顕著な変化がみられなかったと推察される。150 K から 300 K ではピーク位置が低エネルギー側にシフトしており、これはエネルギーバンドギャップの狭小化に起因している。また、図 4.17(b)に発光強度の温度依存性を示す。測定温度 300 K から 150 K にかけて発光強度が増大した。

図 4.16 の議論より、 $\text{Ge}_{0.89}\text{Sn}_{0.11}$ 層は直接遷移型半導体である。直接遷移型半導体において、直接遷移に由来する発光は温度の低下に伴いに発光強度が増大する。これは、非発光再結合となる表面や界面での再結合が抑制されるためである。一方で、間接遷移由来のピークは、低温になるにつれてフェルミ・ディラック分布関数のゆらぎが小さくなり L 点を占有する電子密度が小さくなるため発光強度が減少する。以上の議論から、イオン注入 Ge 基板に形成した二重ヘテロ構造の PL 測定で観測された発光ピークは直接遷移由来であり、歪緩和による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化が示唆される。

次に、二重ヘテロ構造形成後に熱処理を施し、歪緩和の促進および結晶性の回復による発光強度増大を試みた。図 4.18(a)にイオン注入 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造中の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の DSR の熱処理時間依存性を示す。熱処理温度は 300 °C とし、 N_2 雰囲気中で行った。DSR は XRD-2DRSM から見積もった。5 分間の熱処理により DSR は 55% に増大した。これは、熱処理によって $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層中の貫通転位が伝播したためだと考えられる。しかし、熱処理時間を 10 分に増加させても更なる歪緩和の促進はみられなかった。

図 4.18(b)および(c)に熱処理を施した二重ヘテロ構造から得られた PL スペクトルおよび発光強度の熱処理時間依存性を示す。5 分間熱処理により発光強度が 1.7 倍となり、5 分間と 10 分間熱処理では顕著な変化はみられなかった。この発光強度の増大は、熱処理による成長中に導入された点欠陥の減少に起因していると考えられる。また、5 分熱処理により DSR が増大することから、歪緩和の促進により Γ 点と L 点の差が大きくなり発光効率が上がった可能性も

考えられる。しかし、熱処理を施しても第3章で述べた Ge 基板上へ pseudomorphic に成長させた二重ヘテロ構造の発光強度の方が 5.9 倍大きく、さらなる結晶性の改善が必要である。

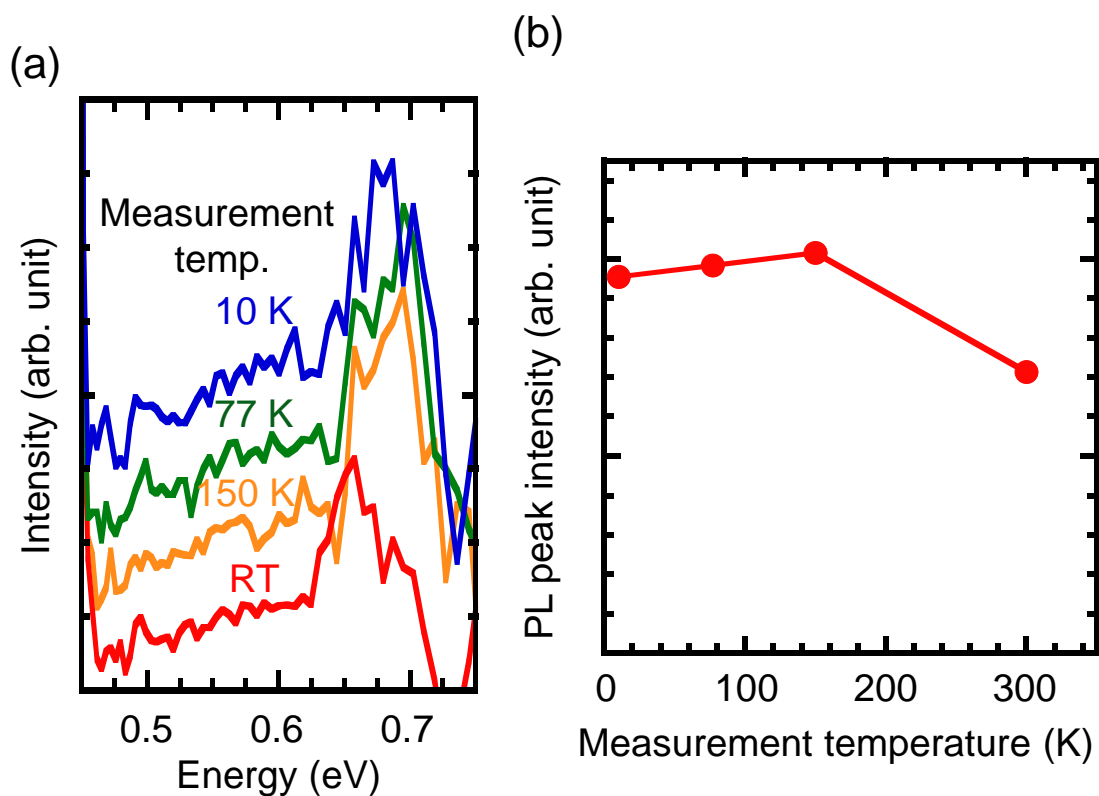


図 4.17(a) イオン注入 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造から得られた様々な温度での PL スペクトル。(b) 発光ピークの測定温度依存性。

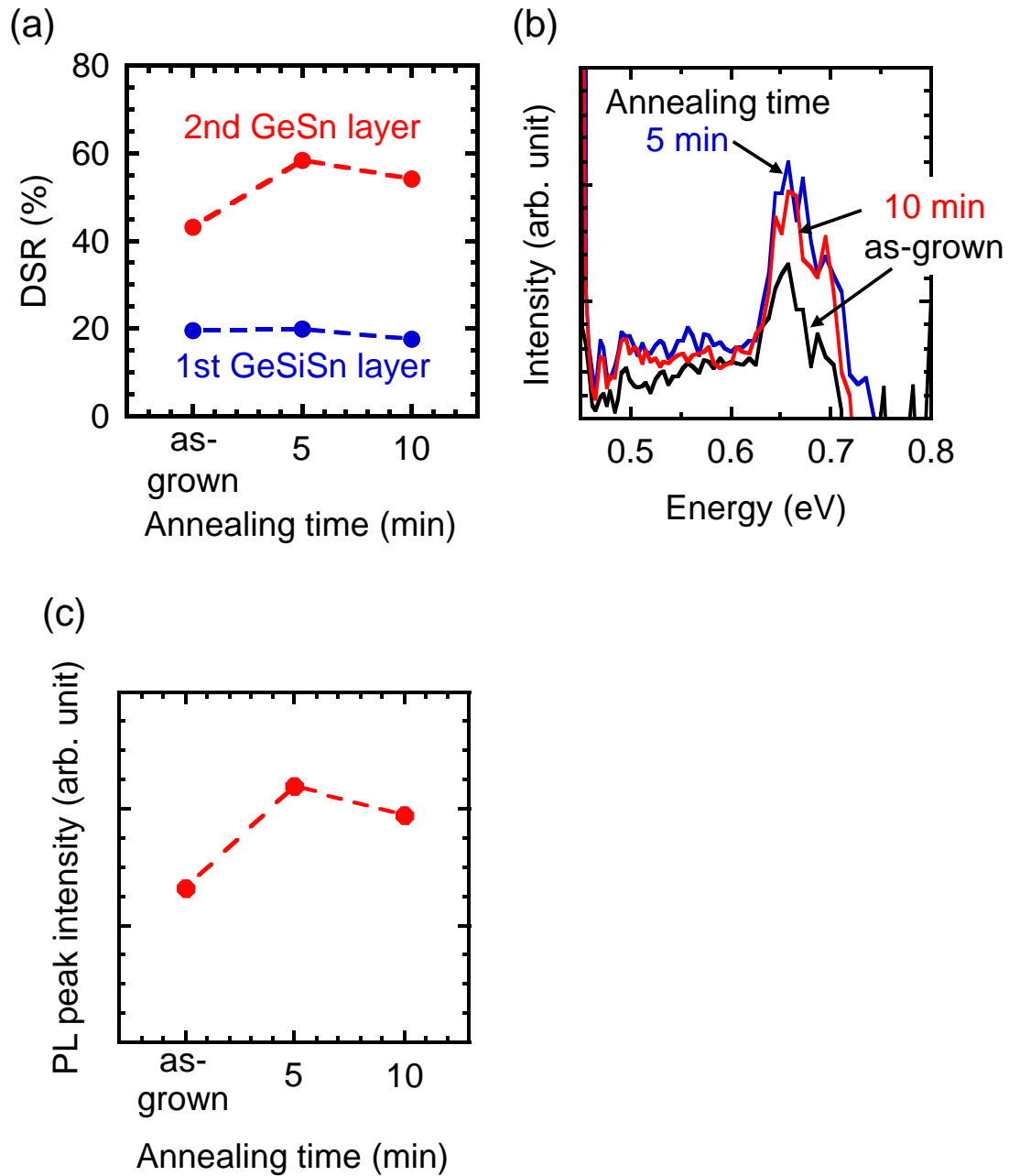


図 4.18 イオン注入 Ge 基板上に成長した二重ヘテロ構造の(a) 1 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ および 2 層目の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の DSR の熱処理温度 300°C における熱処理時間依存性、(b) 二重ヘテロ構造形成後および 300°C 、5 分および 10 分熱処理後の試料から得られた室温での PL スペクトル、および (c) 熱処理時間と発光ピーク強度の関係。

4.6 まとめ

$\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の発光効率向上を目指して歪緩和による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化を試みた。歪緩和手法として仮想 Ge 基板をおよび B イオン注入 Ge 基板上への成長を行った。

仮想 Ge 基板上での $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の歪緩和は、仮想 Ge 基板の面内傾斜が大きい程歪が緩和することがわかった。イオン注入基板上でのエピタキシャル成長は、pre-annealing による結晶欠陥の回復が必要であった。

2つの手法のどちらでも歪緩和した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を有する二重ヘテロ構造のエピタキシャル成長に成功した。特に、イオン注入 Ge 基板上へ形成した際には、DSR が 46%と見積もられ、理論計算から直接遷移型であると予測され、直接遷移由来と考えられる鋭い発光ピークが観測された。しかし、歪緩和による結晶性の劣化から第3章で述べた歪緩和していない間接遷移型の二重ヘテロ構造に比べて発光強度が約 1/10 となった。また、熱処理により発光強度が増大した。これは、熱処理による点欠陥密度の低減や歪緩和促進による Γ 点と L 点のエネルギー差の増大が原因として考えられる。

本章の研究結果から、歪緩和は $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化に効果的な手法であることが示された。一方で、歪緩和の際に導入される欠陥の影響で発光強度が低下した。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の発光素子応用に向けては、高結晶性が期待できる歪緩和に依らない直接遷移化、または基板の結晶性に匹敵する大格子定数 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層を形成し、その上に $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を形成することが有望であると考えられる。

参考文献

- [1] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonik, M. Luysberg, S. Chiussi, J. M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, and D. Grützmacher, *Nat. Photonics* **9**, 88 (2015).
- [2] R. Ranjan and M. Das, *Opt. Quant. Electron.* **48**, 201 (2016).
- [3] R. Hull, J. C. Bean, J. M. Bonar, G. S. Higashi, K. T. Short, H. Temkin, and A. E. White, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2445 (1990).
- [4] S. Mantl, B. Holländer, R. Liedtke, S. Mesters, H. J. Herzog, H. Kibbel, and T. Hackbarth, *Nucl. Instr. Methods in Phys. Research B* **147**, 29 (1999).
- [5] K. Sawano, Y. Hirose, Y. Ozawa, S. Koh, J. Yamanaka, K. Nakagawa, T. Hattori, and Y. Shiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L735 (2003).
- [6] Y. Shimura, S. Takeuchi, O. Nakatsuka, A. Sakai, and S. Zaima, *Solid State Electron.* **60**, 84 (2011).
- [7] S. Takeuchi, A. Sakai, K. Yamamoto, O. Nakatsuka, M. Ogawa, and S. Zaima, *Semicond. Sci. Technol.* **22**, S231 (2007).
- [8] O. Gurdal, P. Desjardins, J. R. A. Carlsson, and N. Taylor, *J. Appl. Phys.* **83**, 162 (1998).
- [9] V. R. D'Costa, J. Tolle, C. D. Poweleit, J. Kouvetakis, and J. Menéndez, *Phys. Rev. B* **76**, 035211 (2007).
- [10] A. A. Tonkikh, C. Eisenschmidt, V. G. Talalaev, N. D. Zakharov, J. Schilling, G. Schmidt, and P. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 032106 (2013).
- [11] D. Stange, S. Wirths, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, Z. Ikonik, J. M. Hartmann, S. Mantl, D. Grützmacher, and D. Buca, *ACS Photonics* **2**, 1539 (2015).

第5章 歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接遷移化による直接遷移と高結晶性の両立

5.1 はじめに

$\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ レーザーの室温動作には $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化による発光効率の向上が必要である。第 4 章では歪緩和による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化を検討した。しかし、歪緩和による結晶性の劣化から、直接遷移化は実現できたものの発光強度が大幅に減少した。更なる発光効率向上には、高結晶性と直接遷移化の両立が鍵となる。そこで、結晶性の劣化につながる歪緩和によらない歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接遷移化を検討した。

本研究では、歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接遷移化手法として高 Sn 組成化に着目した。図 5.1 に $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を Ge に pseudomorphic に成長させた場合の Γ 点および L 点の位置の Sn 組成依存性を示す[1]。低 Sn 組成領域では Γ 点よりも L 点の方が高エネルギー位置に存在しているが、Sn 組成を 17%以上とすると Γ 点が L 点よりも低エネルギー側に移り直接遷移化する。一方で、高 Sn 組成化に際し、歪エネルギーの増大による歪緩和の誘発[2]が懸念される。また、高 Sn 組成化による熱耐性の低下から、上層へのクラッド層形成の際の Sn 析出も問題となる。

また、本研究では高濃度 n 型ドーピングによる擬似的な直接遷移化を試みた。図 5.2(a)に n 型ドーピングを施していない場合、図 5.2(b)に n 型ドーピングを施した場合のエネルギーバンド図を示す。ドーピングを施していない場合、伝導帯の電子は最下点である L 点を占有する。一方で、n 型ドーピングを施した場合、1.1.4.節で述べたように伝導帯の電子密度が増大し、間接遷移型半導体であっても Γ 点にも電子が占有できるようになり、擬似的に直接遷移化する。本研究では、n 型ドーパントとして $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ への高濃度ドーピングが報告されている Sb[3]を用いた。また、Sb は $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層成長時にサーファクタントとして作用し、結晶性の向上も同時に達成できる[3]。しかし、高濃度 n 型ドーピング $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の詳細な光学特性に関する報告は少ない。また、n 型ドーピング $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層のヘテロ構造化に関する知見は少ない。

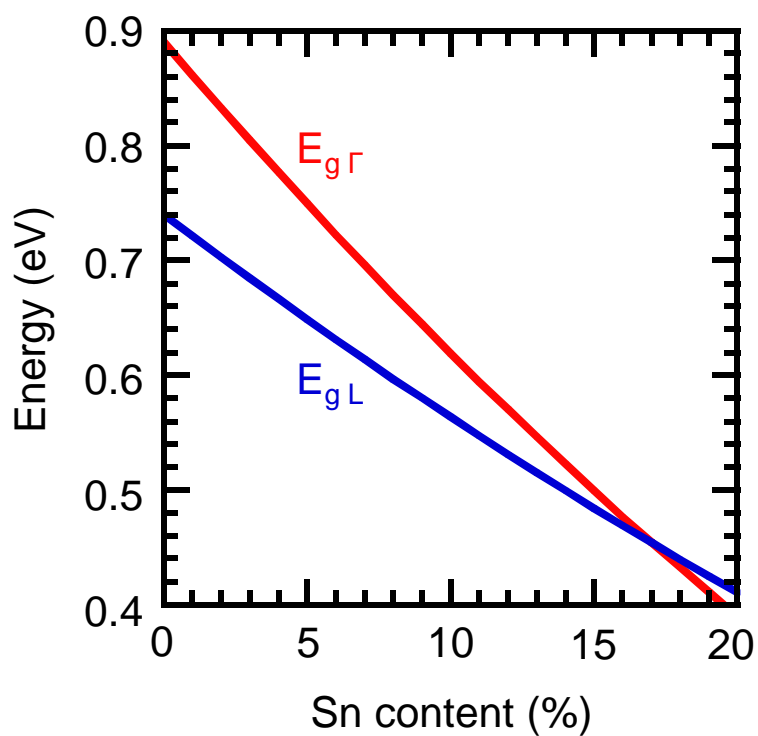


図 5.1 Ge に pseudomorphic に成長した場合の歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の Γ 点および L 点のエネルギーバンドギャップの Sn 組成依存性[1]。

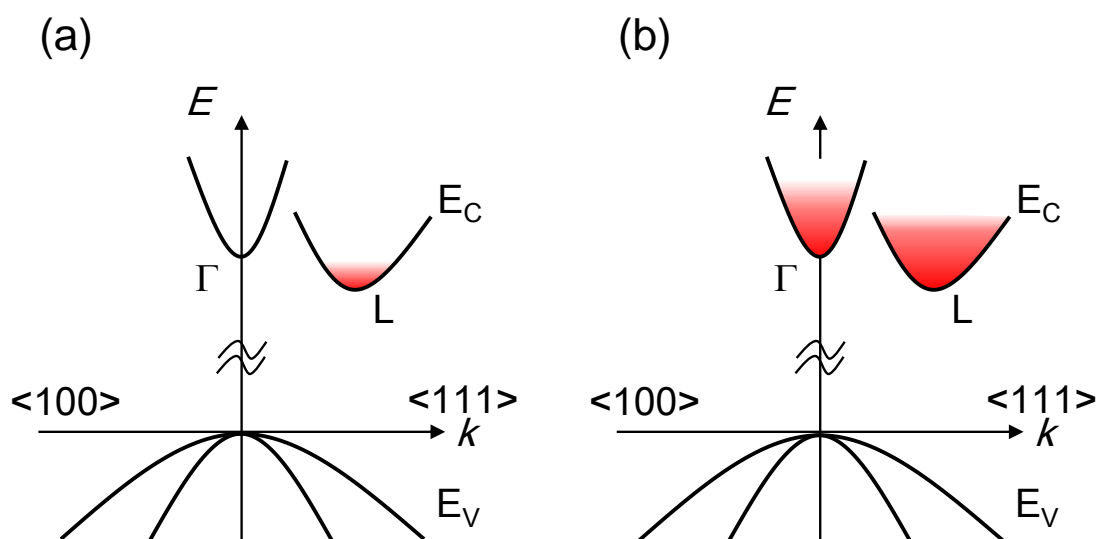


図 5.2 n 型ドーピングによる擬似的な直接遷移化の模式図。(a) n 型ドーピングを施していない場合および(b) n 型ドーピングを施した場合。

本章では、上記の 2 つの方法で直接遷移型の歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を形成し、一部の試料においてはクラッド層を導入したヘテロ構造を作製した。さらに、これらの結晶性や光学特性の評価を行った。

5.2 実験方法

5.2.1 高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の形成

基板として p 型 $\text{Ge}(001)$ を用いた。3.2 節に示した方法と同様に基板清浄化を施した後、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 単層膜および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造を形成した。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層は設計 Sn 組成 17%、成長温度は 150 °C とした。また、二重ヘテロ構造の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の設計 Si および Sn 組成はそれぞれ 23% および 11% とし、成長温度は 150~200 °C とした。単層 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の膜厚は 15 および 10 nm とし、二重ヘテロ構造の膜厚はすべての層で 10 nm とした。

5.2.2 Sb ドープ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の形成

5.2.1 節と同様に p- $\text{Ge}(001)$ 基板の表面清浄化完了後、膜厚 100 または 15 nm の Sb ドープ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層 ($\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$: Sb) を成長させた。Sb 濃度は Sb ドープなし、 10^{18} 、 10^{19} 、および 10^{20} cm^{-3} とした。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の設計 Sn 組成は 6%、成長温度は 150 °C とした。加えて $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$: Sb (30 nm)/ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$: Sb (15 nm)/ $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$: Sb (30 nm) 二重ヘテロ構造を形成した。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の Sb 濃度は Sb ドープなし、および 10^{20} cm^{-3} 、Sn 組成は 6% とした。成長温度は 150 °C とした。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の Sb 濃度は Sb ドープなし、および 10^{18} cm^{-3} 、設計 Si および Sn 組成はそれぞれ 23% および 11% とし、成長温度を 100 °C とした。また、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$: Sb と下層の界面が光学特性に与える影響を調査するため、Ge 基板上に $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$: Sb (15 nm)/ $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$: Sb (30 nm) および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$: Sb (15 nm)/Ge (30 nm) を形成した。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層は二重ヘテロ構造と同様の条件とした。 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 層の設計 Si 組成は 25%、Sb 濃度は 10^{18} cm^{-3} とした。 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ と Ge の成長温度は 300 °C とした。

5.3 高 Sn 組成歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の形成と光学特性評価

本節では、膜厚が $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の歪に与える影響を調査した。さらに二重ヘテロ構造を形成し、結晶構造や光学特性を評価した。

図 5.3(a)および(b)にそれぞれ膜厚 10 nm および 15 nm の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を Ge 基板に成長させた後の RHEED パターンを示す。どちらの試料ともに、スポット状のパターンとストリーク状のパターンが混在しており、エピタキシャル成長が確認された。また図 5.4(a)および(b)にそれぞれ Ge 基板上に成長させた膜厚 10 nm および 15 nm の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の XRD-2DRSM を示す。図 5.4(a)において $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層由来の回折ピークの位置から Sn 組成は 15%と算出された。また、Ge 基板と同等の Q_x の位置に $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層のピークが観測され、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層が歪緩和せずに Ge 基板に pseudomorphic に成長できていることがわかる。一方で、図 5.4(b)において $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層由来のピークから Sn 組成は 16%と算出されたものの、ピークの一部が $Q_x > 0$ 方向に広がっており歪が緩和していることがわかる。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の歪緩和は歪エネルギーの蓄積によって発生すると報告されており、その臨界値は Sn 組成 0~8%の領域で $2\sim 2.5 \text{ J/m}^2$ である[2]。膜厚 15 nm、Sn 組成 16%の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層が Ge 基板に pseudomorphic に成長した場合でも、歪エネルギーは 1 J/m^2 と算出され閾値以下であり、歪緩和しないはずである。しかし、本研究では歪緩和が発生した。この結果は、高 Sn 組成域では歪緩和の臨界歪エネルギーが変化していることを示唆しており、図 5.4(a)および(b)から Sn 組成 16%付近において歪緩和の臨界歪エネルギーは $0.7\sim 1.0 \text{ J/m}^2$ と見積もられる。

次に、高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を有する $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造

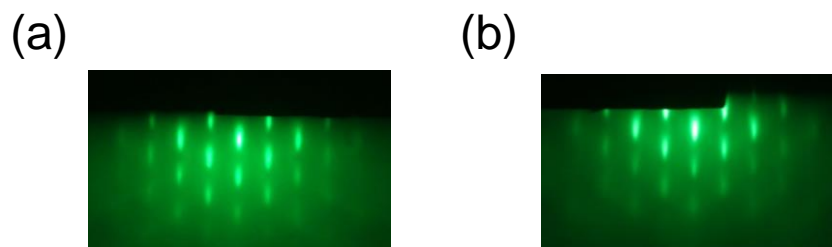


図 5.3 Ge 基板上に形成した膜厚の異なる $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の RHEED パターン。

(a) 膜厚 10 nm および(b) 膜厚 15 nm。

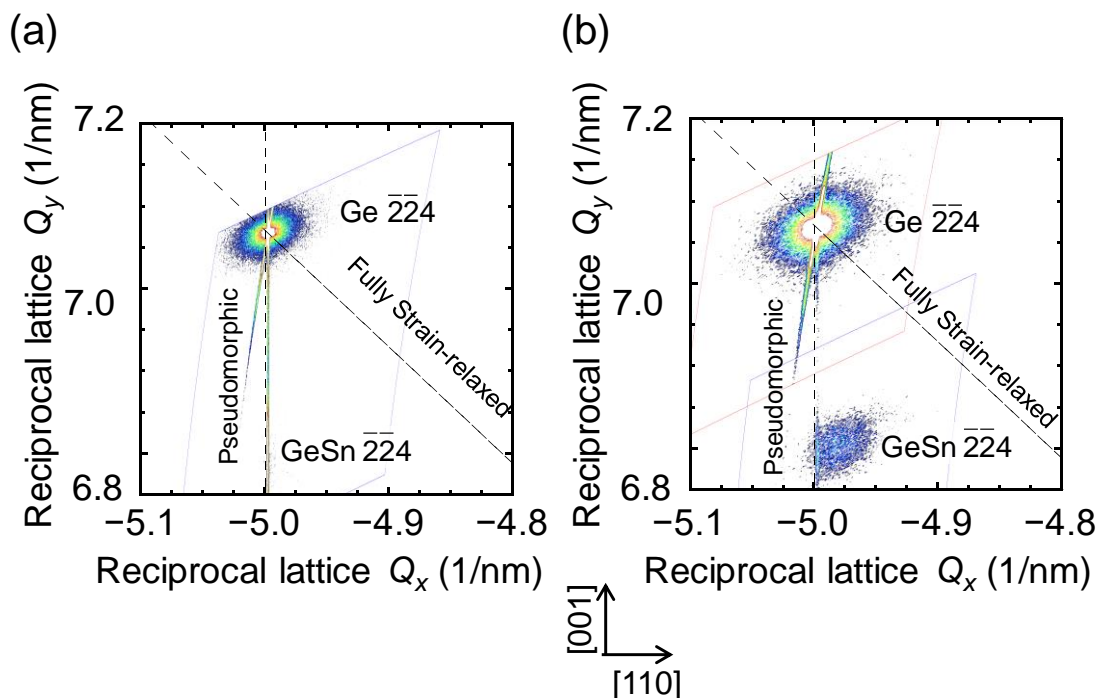


図 5.4 Ge 基板上に形成した膜厚の異なる $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の XRD-2DRSM 測定結果。

(a) 膜厚 10 nm および(b) 膜厚 15 nm。

の形成を試みた。この際、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の Sn 組成が 17%と高組成であるため 3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の形成温度次第で Sn が析出する可能性がある。そこで、1 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長温度は 200 °C に固定し、3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長温度を 200 および 150 °C として二重ヘテロ構造を形成した。図 5.5(a)および(b)にそれぞれ 3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長温度が 200 および 150 °C の二重ヘテロ構造の各層成長後の RHEED パターンを示す。どちらの試料ともすべての層の成長後にスポット状のパターンが混在しているがストリーク状のパターンがみられ、エピタキシャル成長が確認された。図 5.6(a)および(b)にそれぞれ 3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層を 200 および 150 °C で形成した二重ヘテロ構造の形成後の表面の光学顕微鏡像を示す。3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長温度が 200 °C の場合のみ表面に白い斑点がみられた。これはいずれかの層から析出した Sn である。3 層目の成長温度を低下させると観察されなくなることから、200 °C で 3 層目を成長させることにより 2 層目の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層から Sn が析出すると推察される。高 Sn 組成 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を有する二重ヘテロ構造の

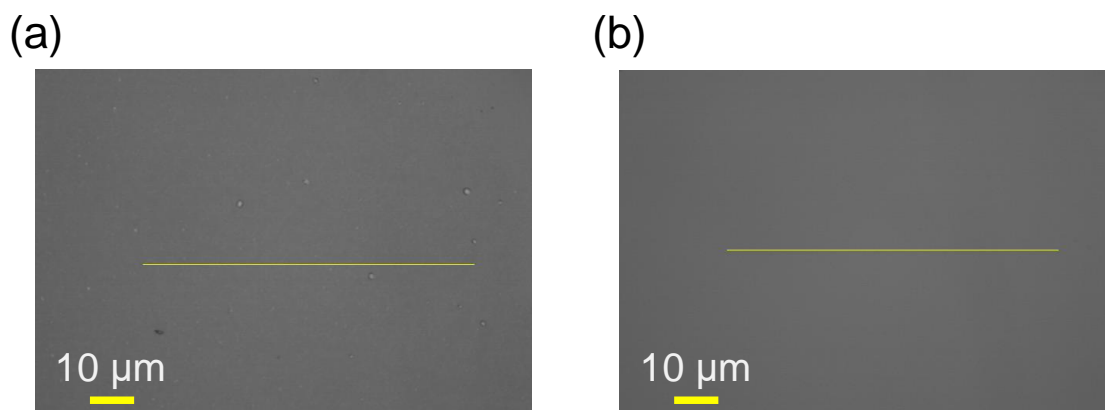


図 5.6 3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長温度が異なる二重ヘテロ構造形成後の光学顕微鏡像。(a) 200 °C および(b) 150 °C。

形成には、3 層目の成長温度の制御が重要である。

Sn 析出なく成長できた二重ヘテロ構造の結晶構造を調査した。図 5.7(a)に 3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長温度が 150 °C の二重ヘテロ構造の XRD-2DRSM 測定結果を示す。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層由来のピークの Q_x の位置が Ge 基板由来の位置と一致している。つまり、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層が結晶性の劣化の原因となる歪緩和をせずに Ge 基板に pseudomorphic に成長している。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層由来のピーク位置から Sn 組成は 15% と算出された。また、図 5.7(b)にラマンスペクトルを示す。ラマンシフトの値はバルク Ge 中の Ge-Ge 結合由来のピーク (301 cm^{-1} [4]) を基準に補正した。3.3 節および 4.3 節のラマンスペクトルの議論と同様に、過去の報告[4]から 290、390、および 460 cm^{-1} 付近のピークはそれぞれ $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層中の Ge-Ge、Si-Ge および Si-Si 結合由来であり、Si および Sn 組成は 21% および 14% と見積もられた。また、 300 cm^{-1} 付近のピークは $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層中の Ge-Ge 結合由来のピークである。

図 5.8 に Sn 析出なく成長できた二重ヘテロ構造から得られた室温での PL スペクトルを示す。比較のために第 3 章で最も発光強度が高かった試料 A の PL スペクトルを破線で示す。励起光波長は 532 nm、励起光強度は 0.9 W である。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層由来と考えられる発光ピークが観測された。しかし、第 3 章で述べた二重ヘテロ構造(試料 A)と比較して発光強度が 1/2 に減少した。この理由を結晶性の観点から調査した。図 5.9 に $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 004 ピークの XRD ω ロッキング

グカーブを示す。比較のために第 3 章の試料 A の結果も示す。試料 A と比較してロッキングカーブの裾の広がりが大きくなっており、結晶性の劣化が示唆される。過去に我々の研究グループでは電氣的測定により Sn 組成の増大による欠陥の増大を報告しており[5]、本研究における結晶性の劣化も高 Sn 組成化による欠陥の導入に起因していると考えられる。以上の結果から、高 Sn 組成化による直接遷移化は結晶性との両立が困難であるといえる。

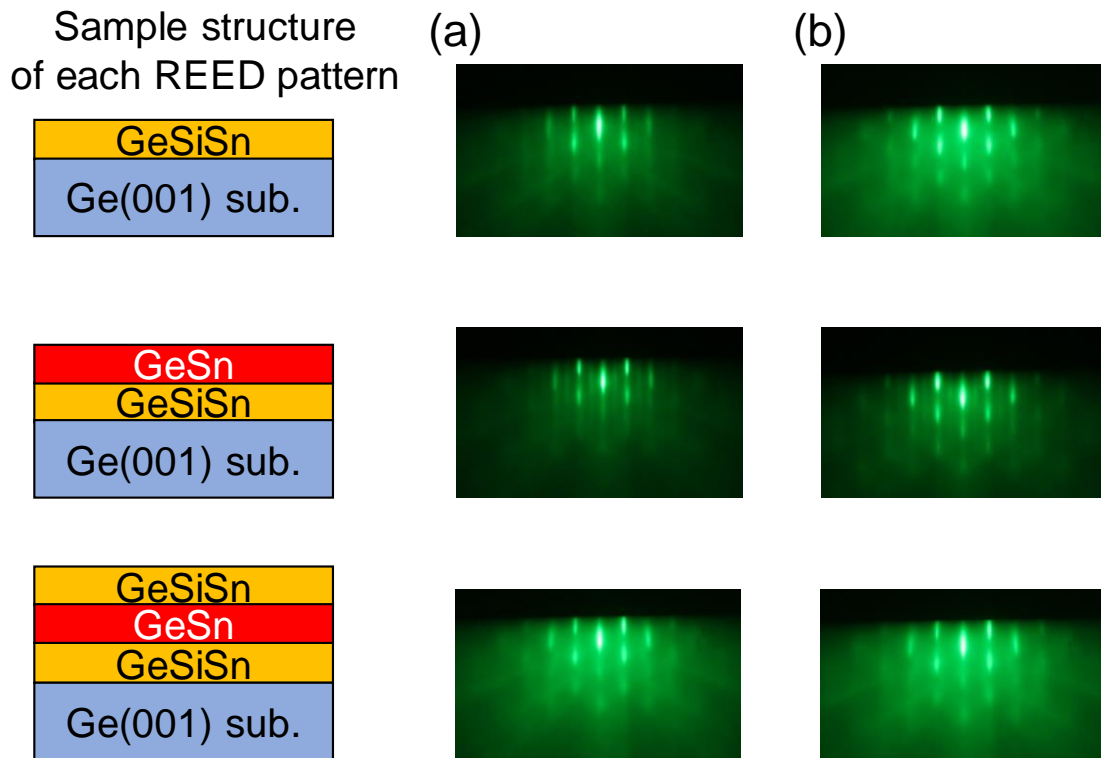


図 5.5 3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長温度が異なる二重ヘテロ構造の各層成長後の RHEED パターン。(a) 200 °C および(b) 150 °C。

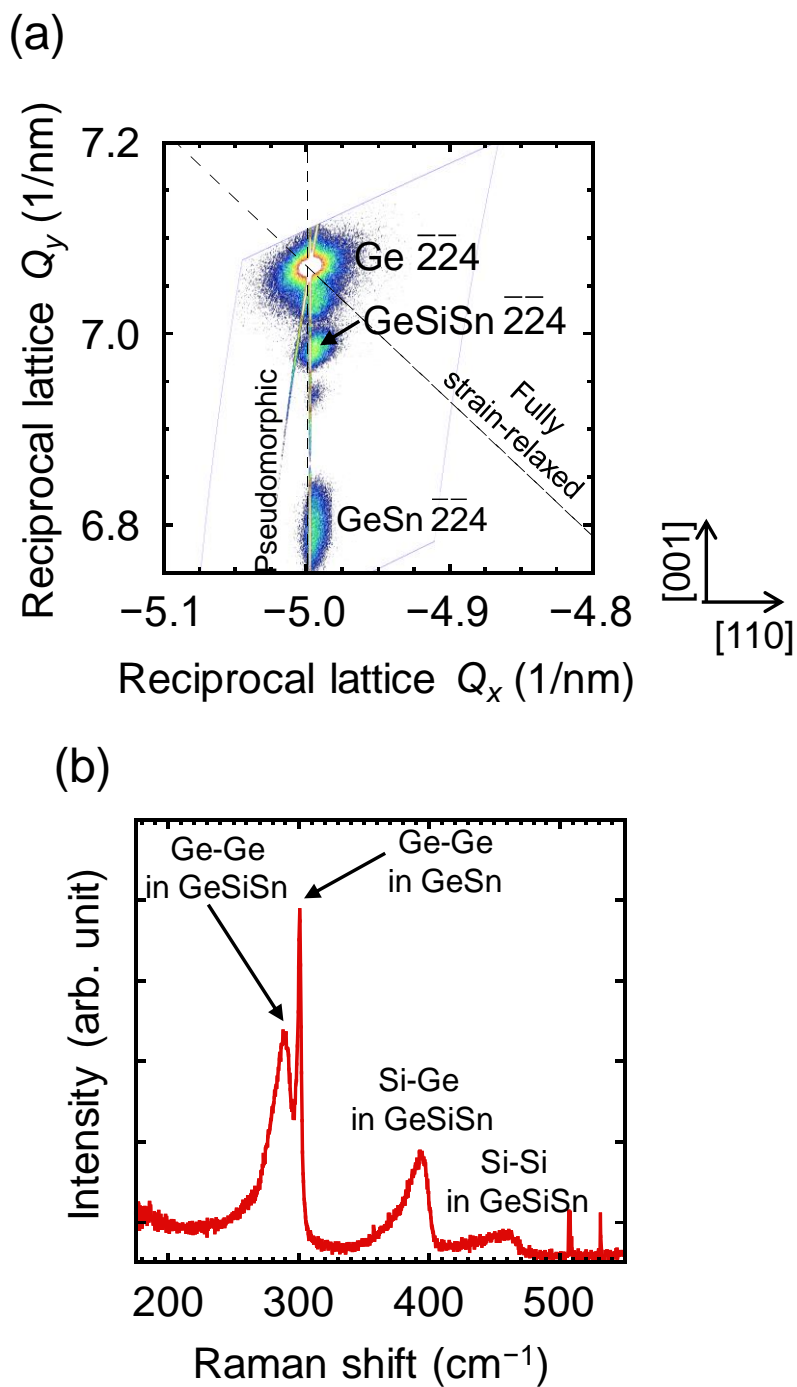


図 5.7 Ge 基板上に二重ヘテロ構造形成後の(a) XRD-2DRSM 測定結果および(b) ラマンスペクトル。

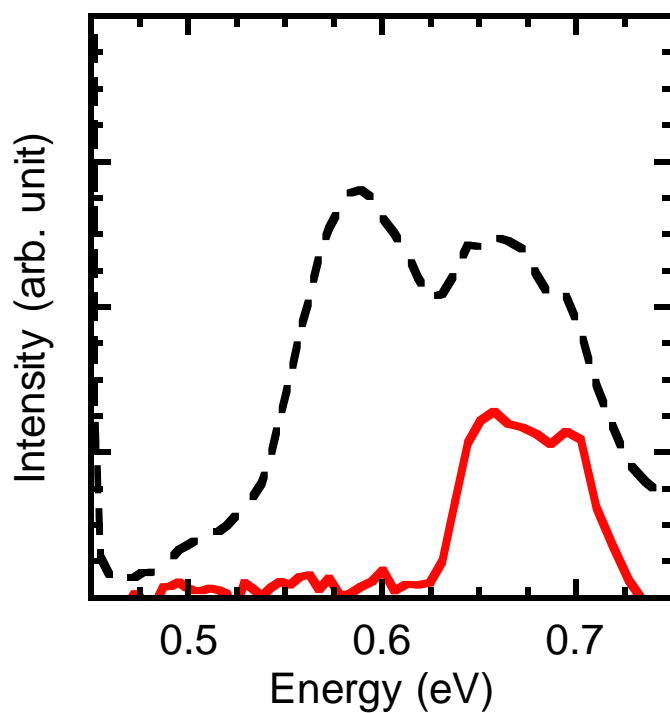


図 5.8 Ge 基板上に二重ヘテロ構造形から得られ PL スペクトル。比較のために第 3 章の試料 A の結果を破線で示している。測定温度は室温である。

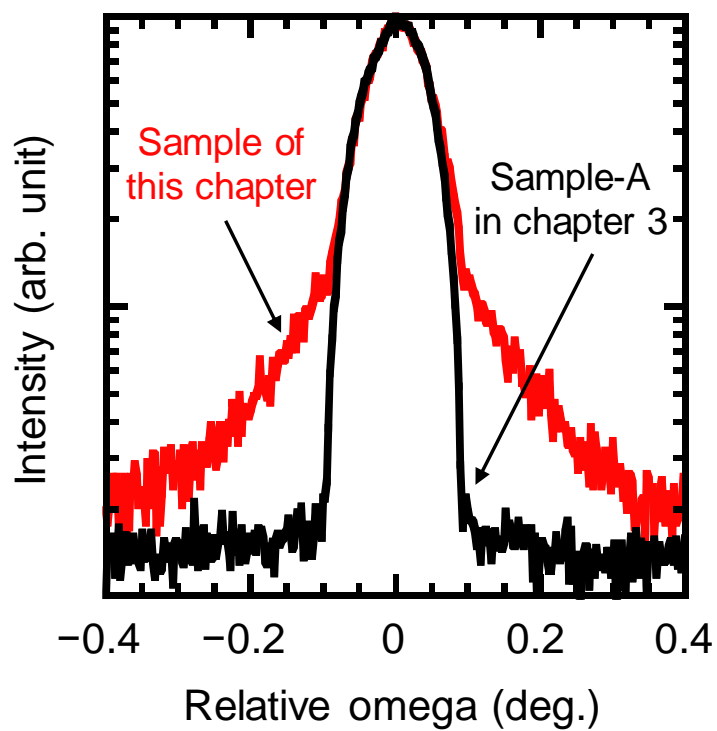


図 5.9 Ge 基板上に形成した二重ヘテロ構造から得られ Ge004 ピークの ω ロッキングカーブ。比較のために第 3 章の試料 A の結果もあわせて示している。

5.4 Sbドーピングによる $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の擬似的直接遷移化

本節では、優れた結晶性と擬似的な直接遷移化が期待できる Sb をドーパントとして用いた n 型 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の結晶性と光学特性について調査した。

XRD 法により Sbドーピング $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の結晶構造を調査した。図 5.10 に Sbドーピング濃度 10^{20} cm^{-3} の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の XRD-2DRSM を示す。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 由来のピークが観測され、Ge 基板由来のピークと Q_x の値が一致している。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層は歪緩和せずに Ge 基板に pseudomorphic に成長することがわかる。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 由来のピーク位置から Sn 組成および歪率はそれぞれ 6% および圧縮歪 0.8% と見積もられた。また、XRD ω ロッキングカーブから結晶性の評価を行った。図 5.11 に Sbドーピング濃度 10^{19} 、 10^{20} cm^{-3} および Sbドーピングなしの $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x 004$ 回折ピークの ω ロッキングカーブを示す。Sbドーピング濃度 10^{19} cm^{-3} と Sbドーピングなしの $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を比較すると、顕著な差はみられず結晶性は同等と言える。一方で、さらに Sbドーピング濃度を増加させた Sbドーピング濃度 10^{20} cm^{-3} の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ では、 ω ロッキングカーブの半値幅は変わらなかったものの裾の広がり低減した。この結晶性の改善は、多量の Sb の導入によるサーファクタント効果に起

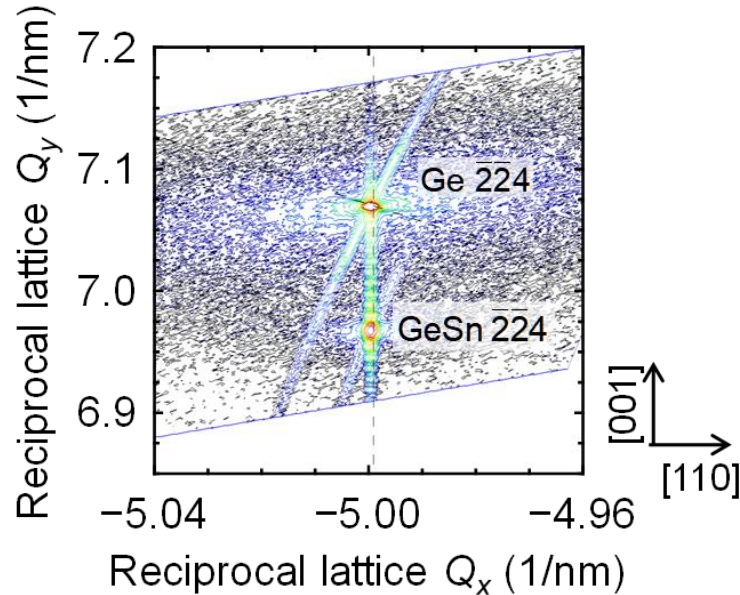


図 5.10 Ge 基板上に形成した Sbドーピング濃度 10^{20} cm^{-3} の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の XRD-2DRSM 測定結果。

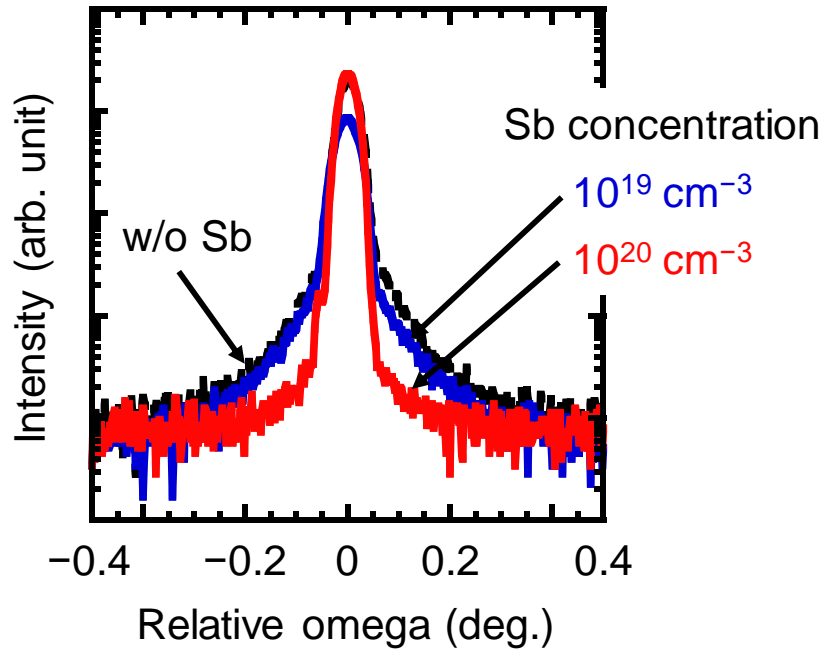


図 5.11 Ge 基板上に形成した様々な Sb 濃度を有する $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の GeSn004 ピークの XRD ω ロッキングカーブ。

表 5.1 各元素の表面エネルギー[6]。

Element	Surface energy (J/m^2)
Ge	0.748
Sn	0.661
Sb	0.461

因すると推察される[3]。表 5.1 に Ge、Sn および Sb の表面エネルギーを示す[6]。Sb の表面エネルギーは Ge や Sn と比較して小さい、つまり Sb 導入量が増大するに伴いサーファクタント効果が働き 2 次元成長しやすくなり結晶性が向上すると考えられる。

次に、Sb ドーピングが光学特性に与える影響を調査した。図 5.12(a)に Sb ドープ濃度 10^{18} 、 10^{19} 、 10^{20} cm^{-3} および Sb ドープなしの $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ から得られた室温での PL スペクトルを示す。励起光波長は 532 nm、励起光強度は 0.9 W である。Sb ドープ濃度 10^{18} cm^{-3} および Sb ドープなしの場合、発光ピークはみられなかった。これに対して、Sb ドープ濃度を 10^{19} cm^{-3} とする

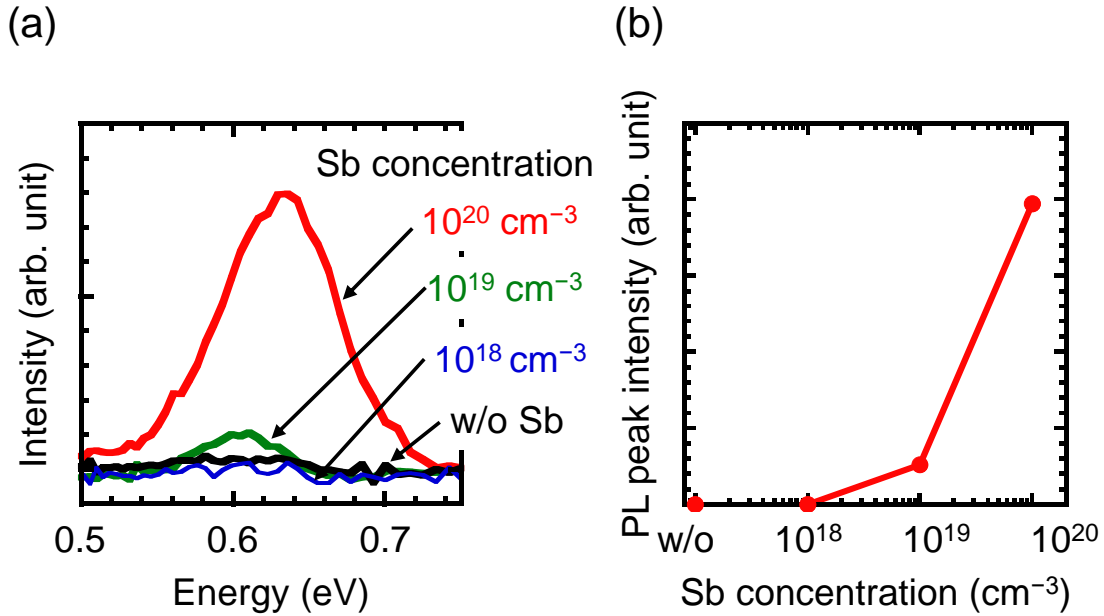


図 5.12(a) Ge 基板上に形成した様々な Sb ドープ濃度を有する $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ から得られた PL スペクトル。測定温度は室温である。(b) PL 発光強度の Sb ドープ濃度濃度依存性。

と、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層からの発光が観測された。図 5.11 に示した ω ロッキングカーブから Sb ドープなしと Sb ドープ濃度 10^{19} cm^{-3} の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の結晶性は同等と推測されることを加味すると、Sb ドープ濃度 10^{19} cm^{-3} の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ で発光がみられた理由は結晶性の向上ではなく、主にドーピングによる伝導帯の電子密度の増大によるものと考えられる。得られたピーク強度と Sb ドープ濃度の関係を図 5.12(b) に示す。Sb ドープ濃度を 10^{20} cm^{-3} とすると顕著な発光強度の増大がみられ、Sb ドープ濃度 10^{19} cm^{-3} の場合と比べて発光強度は約 7 倍に増大した。この発光強度の増大は、ドーピングによる伝導帯の電子数の増大と図 5.11 の ω ロッキングカーブから推察される結晶性の向上の 2 つの効果に起因しているといえる。

得られた発光ピークの詳細を評価するために、PL スペクトルの温度依存性を調査した。図 5.13(a) に室温、77、および 10 K で測定した Sb ドープ濃度 10^{20} cm^{-3} の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の PL スペクトルを示す。励起光波長は 532 nm、励起光強度は 0.9 W である。温度の低下に伴いピーク位置が高エネルギー側にシフトしている。これは、温度の低下によるエネルギーバンドギャップの増大を反映している。図 5.13(b) にピーク強度と測定温度の関係を示す。測定温度が低下するに

つれて発光強度が減少した。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の Sn 組成および歪量は 6% および圧縮歪 0.8% であるため、理論計算[7]から L 点の方が Γ 点よりも低エネルギー側に位置しており間接遷移型半導体であると予測される。間接遷移型の半導体の場合、L 点由来の間接遷移の発光は温度が低くなる程、非発光再結合の原因となる界面や表面の欠陥の影響が小さくなり発光強度は増大する。一方で、 Γ 点由来の直接遷移由来の発光は、温度が低下する程 Γ 点の電子密度が小さくなるため発光強度が減少する。以上の議論から、Sbドープ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ で得られた発光ピークは直接遷移由来であり、Sbドーピングによる $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の n 型化により擬似的に直接遷移化したといえる。

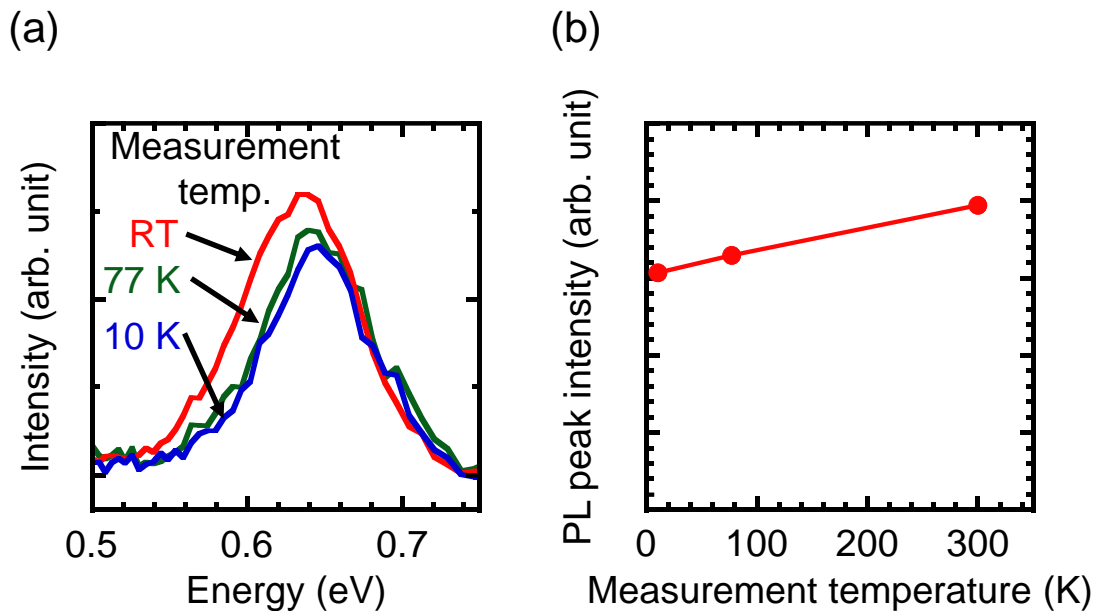


図 5.13(a) Ge 基板上に形成した Sb ドープ濃度 10^{20} cm^{-3} の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ から得られた様々な温度における PL スペクトル。(b) PL 発光強度の測定温度依存性。

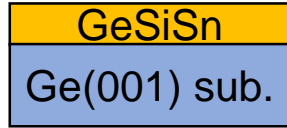
5.5 Sbドーピング $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を用いたヘテロ構造

前節において高濃度の Sb ドーピングにより $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の擬似的直接遷移化を実現した。更なる発光効率の向上には、ヘテロ構造によるキャリア閉じ込め構造形成が有効である。本節では、薄膜化した Sb ドーピング $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を用いたヘテロ構造を形成し、ヘテロ界面のエネルギーバンド構造が光学特性に与える影響を調査した。

図 5.14(a)–(c)に様々な $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の各層成長後の RHEED パターンを示す。図 5.14(a)に示したすべての層にドーピングを施していない二重ヘテロ構造では、すべての層成長後にストリーク状のパターンが観測され、エピタキシャル成長が確認された。同様に図 5.14(b)および(c)に示した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層のみに Sb を 10^{20} cm^{-3} ドーピングした un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ / n^+ - $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ /un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に Sb を 10^{20} cm^{-3} 、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層に Sb を 10^{18} cm^{-3} ドーピングした n- $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ / n^+ - $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ /n- $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造においても、各層成長後にストリーク状のパターンが観測された。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層にドーピングを施しても二重ヘテロ構造がエピタキシャル成長できることがわかった。

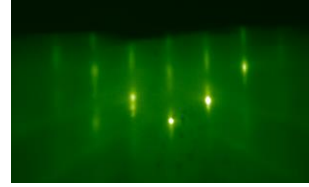
図 5.15(a)–(c)に様々な $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造形成後の XRD-2DRSM 測定結果を示す。図 5.15(a)に示したすべての層にドーピングを施していない un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ /un-doped $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ /un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造において、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層由来の回折ピークが重なっている。また、それらのピークは Ge 基板由来の回折ピークと Q_x の値が一致しており、すべての層が pseudomorphic に成長していることがわかる。同様に、図 5.15(b)および(c)に示した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層のみに Sb を 10^{20} cm^{-3} ドーピングした un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ / n^+ - $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ /un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に Sb を 10^{20} cm^{-3} 、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層に Sb を 10^{18} cm^{-3} ドーピングした n- $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ / n^+ - $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ /n- $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造においても、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層由来の回折ピークが重なっており、これらの回折ピークは Ge 基板由来の回折ピークと Q_x の値が一致している。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層にドーピングを施しても結晶性の劣化を引き起こ

Sample structure
of each REED pattern

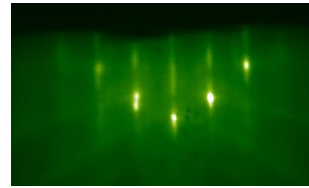


(a)

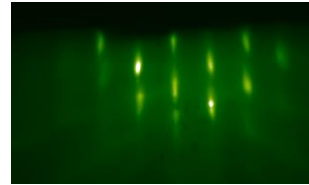
①



②

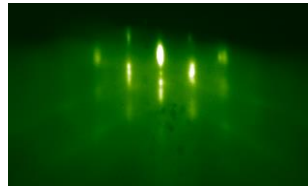


③

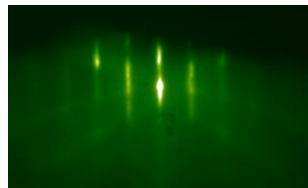


(b)

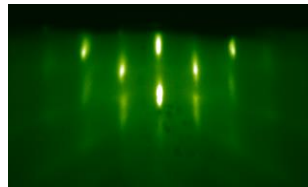
①



②

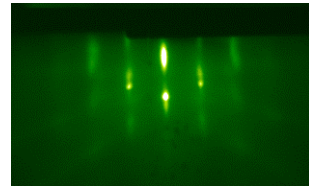


③

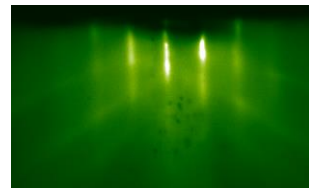


(c)

①



②



③

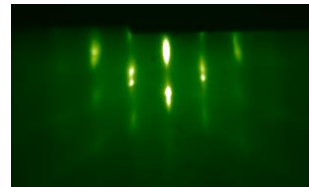


図 5.14 様々な二重ヘテロ構造の各層形成後の RHEED パターン。(a) すべての層に Sb ドーピング無し、(b) $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に Sb を 10^{20} cm^{-3} ドーピング、および(c) $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に Sb を 10^{20} cm^{-3} 、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層に 10^{18} cm^{-3} ドーピング。

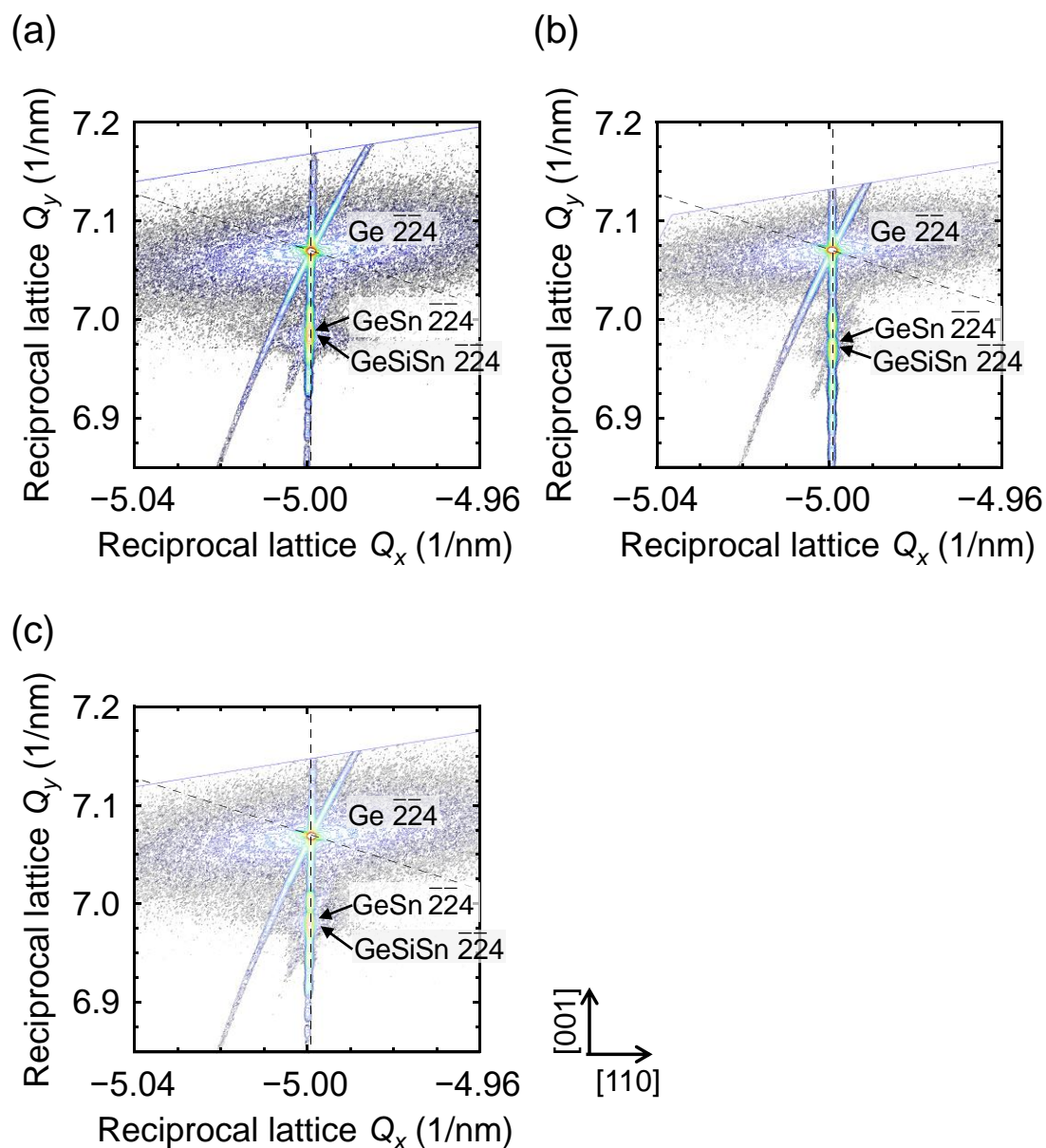


図 5.15 様々な二重ヘテロ構造形成後の XRD-2DRSM 測定結果。(a) すべての層に Sb ドーピング無し、(b) $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に Sb を 10^{20} cm^{-3} ドーピング、および(c) $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に Sb を 10^{20} cm^{-3} 、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層に 10^{18} cm^{-3} ドーピング。

す歪緩和を発生させずに pseudomorphic に成長していることがわかる。

図 5.16 に様々な $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の PL スペクトルを示す。励起光波長は 532 nm、励起光強度は 0.9 W であり、測定温度は室温である。3 層すべてにドーピングを施していない un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{un-doped Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{un-doped Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造からは発光がみられた。しかし、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層にはドーピング無し、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層には Sb を 10^{20} cm^{-3} ドーピングした un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{un-doped Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造からは発光はみられなかった。また、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層に Sb を 10^{18} cm^{-3} 、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に Sb を 10^{20} cm^{-3} ドーピングした n- $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{n-Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造からも発光はみられなかった。これらの発光の有無の違いは、ヘテロ界面のエネルギーバンド構造の違いに起因していると考えられる。

図 5.17(a)–(c)は図 5.16 に示した PL スペクトルのそれぞれの $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造のヘテロ界面のエネルギーバンド構造である。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の Sn 組成は 6%、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の Si および Sn 組成は 26%および 12%である。エネルギーバンド構造を計算するためには、フェルミ準位の位置を計算する必要がある。フェルミ準位を計算するためには、フェルミ・ディラック積分と有効状態密度が必要である。フェルミ・ディラック積分の計算に関しては Ref. [8]を参照した。また、有効状態密度に関しては各層の組成において線形近似を用いた。Si および Ge は Ref. [9, 10]の値を用いた。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ に関しては無歪を仮定して Ref. [11]から得られる有効質量をもとに有効状態密度を算出した。エネルギーバンド構造におけるエネルギーバンドギャップおよびオフセットの計算には Ref. [7]を用いた。加えて、過去の報告[12]から un-doped $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ は p 型でありキャリア濃度は 10^{18} cm^{-3} としている。また、un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ に関しては伝導型およびキャリア濃度の報告がないため $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ と同様に p 型かつキャリア濃度 10^{18} cm^{-3} と仮定している。

図 5.17(a)に示した発光がみられたすべての層にドーピングをしていない二重ヘテロ構造の un-doped $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{un-doped Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ界面では、伝導帯および価電子帯端において 50 meV を超えるオフセットが存在する。さらに、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層側に正孔が通り抜けて存在できるエネルギー準位は存在しない。そのため電子および正孔が un-doped $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に閉じ

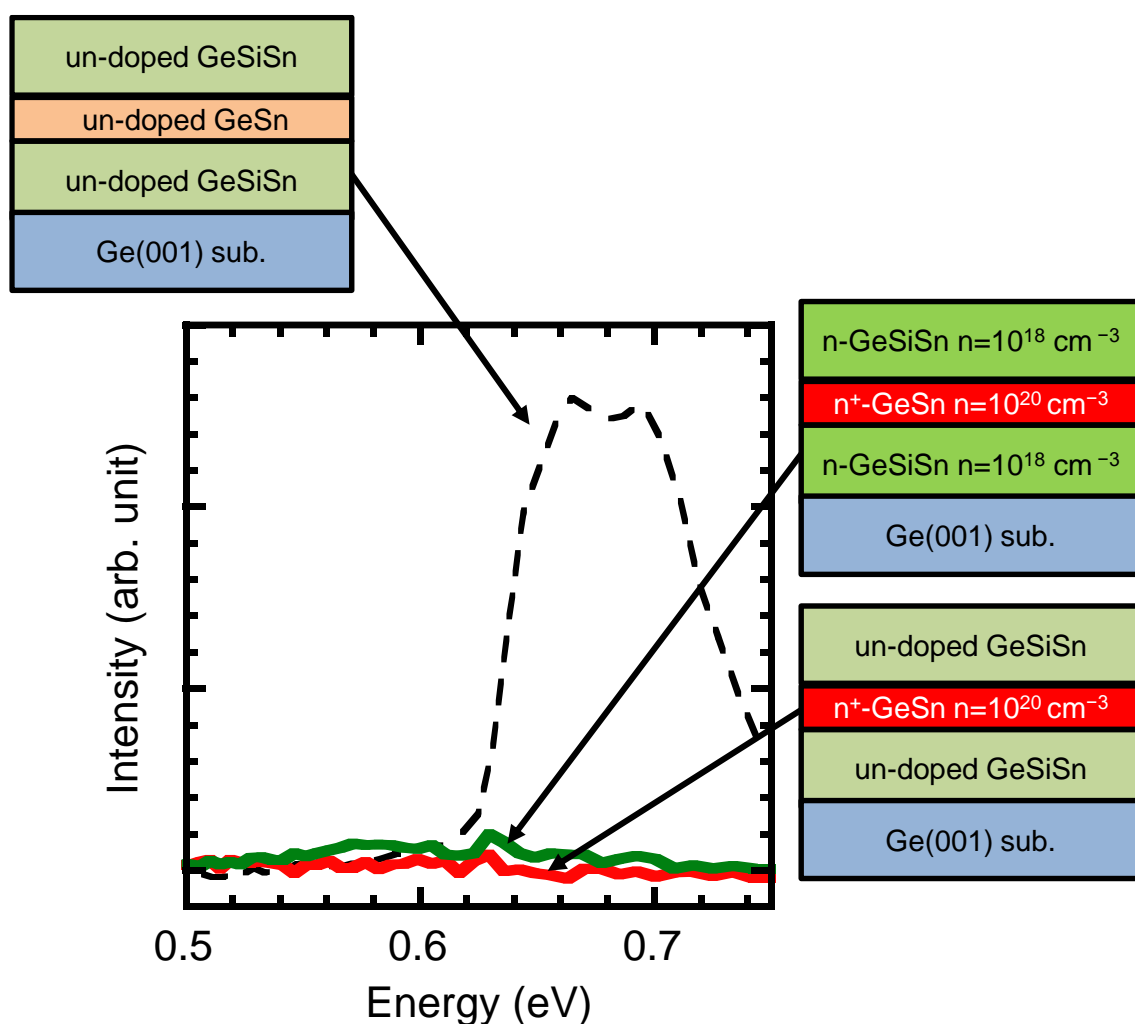


図 5.16 様々なヘテロ構造から得られた PL スペクトル。測定温度は室温である。

込められ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層からの発光が得られる。

これに対して発光のみられなかった un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ /n⁺- $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ /un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造および n- $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ /n⁺- $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ /n- $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造のヘテロ界面をそれぞれ図 5.17(b)および(c)に示す。どちらのヘテロ界面においても、価電子帯および伝導帯端において 50 meV を超える大きなオフセットが存在する。しかし、価電子帯に注目すると、ヘテロ構造中の内臓電位により n⁺- $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の価電子帯よりも un-doped および n- $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の価電子帯が高エネルギー側に位置しており、界面に三角ポテンシャルが形成されている。この三角ポテンシャル幅は図 5.17(b)では 3 nm、(c)では 7 nm と非常に薄く、正孔が n⁺- $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に閉じ込められずに un-doped および n- $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ に通り抜けると考

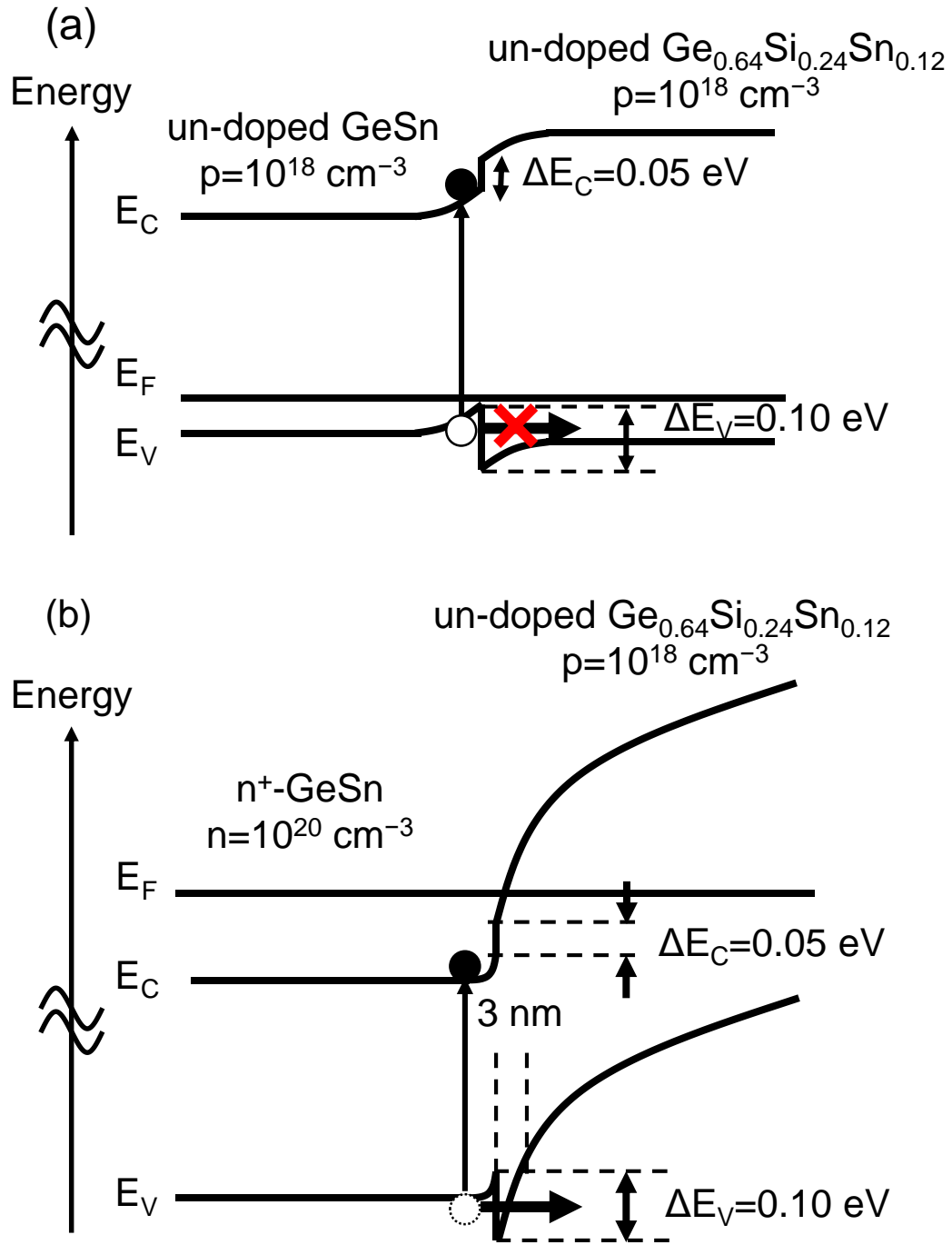


図 5.17 (a) un-doped $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ / un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ界面のエネルギーバンド構造。
 (b) n^+ - $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ / un-doped $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ界面のエネルギーバンド構造。

えられる。その結果、 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層では正孔が不足するため電子と正孔が再結合できず十分な発光が現われなかったと推測できる。 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層に正孔を閉じ込めるには、より大きな価電子帯端オフセットが必要である。

この要求を満たす材料として $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 二元混晶に着目した。 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ は Ge に対して価電子帯端において 0.3 eV 以上の大きなバンドオフセットが形成できる[13]。また、 n 型ドーピングにより $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 界面の伝導帯端でも大きなエネルギーバンドオフセットが形成できると予測される。図 5.18 に $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 界面のエネルギーバンド構造を示す。ここで、 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ のドーピング濃度は 10^{20} cm^{-3} 、 $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ のドーピング濃度は 10^{18} cm^{-3} であり、 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の Sn 組成は 6%、 $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 層の Si 組成は 25%とした。ヘテロ界面の伝導帯端において 90 meV を超える大きなエネルギーバンドオフセットが形成でき電子を閉じ込めることができると予測される。価電子帯端においては 250 meV の非常に大きなエネルギーバンドオフセットが形成できている。加えて、 $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の価電子帯は $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の価電子帯よりも低エネルギー側に位置しているため正孔は $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ に通り抜けることができず $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ に閉じ込められる。以上より、 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ヘテロ構造により発光が期待できる。

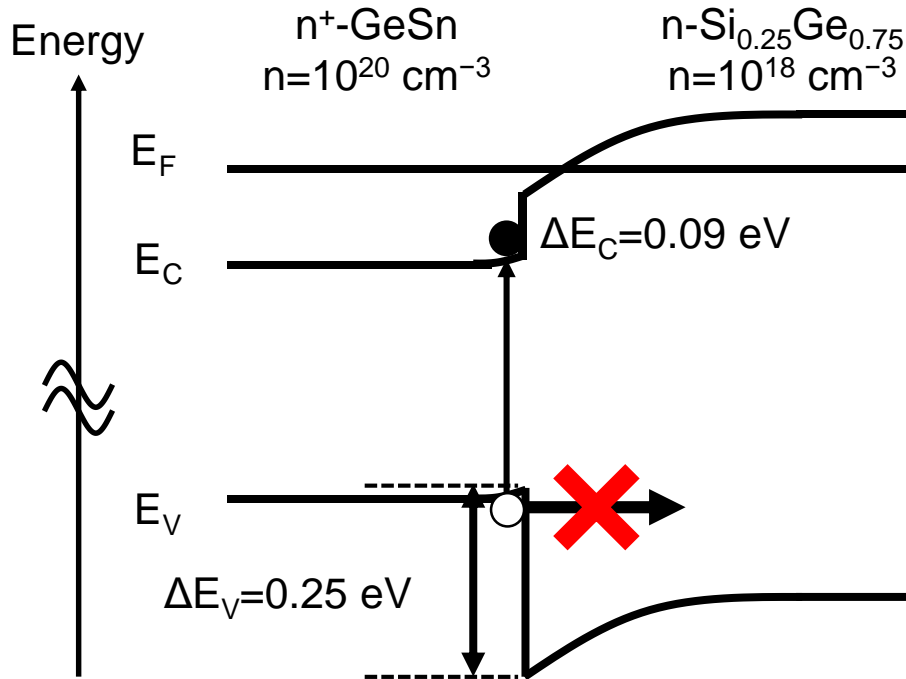


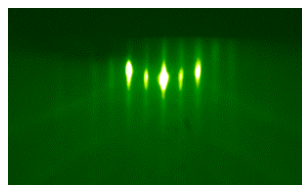
図 5.18 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ヘテロ界面のエネルギーバンド構造。

上記の構造を実際に作製した。図 5.19(a)に作製した $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ (15 nm)/ $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (30 nm) ヘテロ構造の各層成長後の RHEED パターンを示す。 $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ および $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を形成後もストリーク状のパターンが観測された。下層に $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ を用いた場合でも、すべての層が $\text{Ge}(001)$ 基板にエピタキシャル成長することがわかる。図 5.19(b)に作製した試料の XRD-2DRSM 測定結果を示す。 Ge 基板由来のピークに加えて、 $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ および $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層由来の回折ピークが Ge 基板由来のピークと同等の Q_x に観測された。この結果から、 $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ および $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層が歪緩和せずに Ge 基板に pseudomorphic に成長することがわかる。

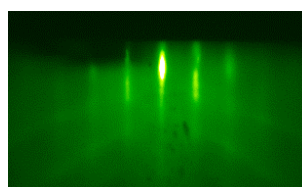
図 5.20 に p 型 Ge 基板上の 100 nm および 15 nm の単層 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および Ge 基板上に形成した $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ (15 nm)/ $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (30 nm)ヘテロ構造から得られた PL スペクトルを示す。すべての試料において $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層のドーピング濃度は 10^{20} cm^{-3} であり、 $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 層のドーピング濃度は 10^{18} cm^{-3} である。また、比較のために第 3 章で述べた $\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.23}\text{Sn}_{0.11}/\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}/\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.23}\text{Sn}_{0.11}$ 二重ヘテロ構造 (Sample-A) から得られた PL スペクトルも併せて示す。測定温度は室温であり、励起光波長は 532 nm、励起光強度は 0.9 W である。膜厚が 100 nm の単層 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ からは発光がみられたが、15 nm の単層 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ からは発光がみられなかった。この違いは励起光の侵入長によるものである。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層中の消衰係数が $\text{Ge}[14]$ と同等であると仮定すると、侵入長は約 17 nm と見積もられる。このことから、膜厚が 100 nm の場合は励起光が $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{p-Ge}$ 界面に到達せず、 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層中のみで再結合が起こり発光する。一方で膜厚が 15 nm の場合、励起光は $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{p-Ge}$ 界面に到達するため、 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{p-Ge}$ 界面のエネルギーバンド構造が影響する。 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{p-Ge}$ 界面は n^+/p 接合となっており正孔が p-Ge に移動し $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の正孔が不足するため再結合できず発光できない。これに対して、 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ヘテロ構造では、 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の膜厚が 15 nm であるにもかかわらず 100 nm の単層 $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ と同等の強度の発光が観測された。これは、図 5.18 で述べたようにエネルギーバンド構造による電子と正孔の閉じ込めができているためである。以上の結果は、ヘテロ界面のエネルギーバンド構造の制御が重要であることを示している。また、この $\text{n}^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ヘテロ構造から得られた発光の強度は、二重ヘテロ構造

(a) Sample structure
of each REED pattern

n-SiGe $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Ge(001) sub.



$n^+\text{-GeSn}$ $n=10^{20} \text{ cm}^{-3}$
n-SiGe $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Ge(001) sub.



(b)

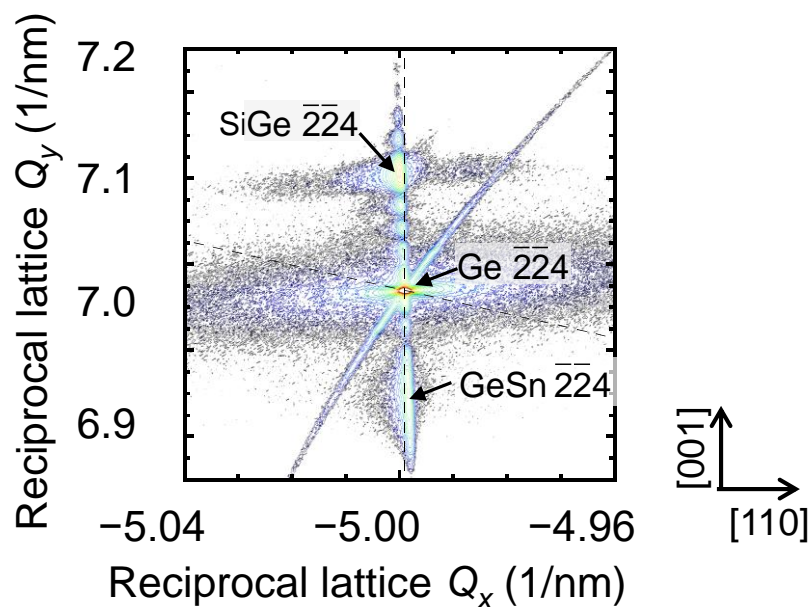


図 5.19 $n^+\text{-Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/n\text{-Ge}_{1-x-y}\text{Si}_y\text{Sn}_y$ ヘテロ構造の(a) 各層成長後の RHEED パターンおよび(b) XRD-2DRSM 測定結果。

ではないにもかかわらず 3 章で述べた $\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.23}\text{Sn}_{0.11}/\text{Ge}_{0.91}\text{Sn}_{0.09}/\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.23}\text{Sn}_{0.11}$ 二重ヘテロ構造に匹敵する。二重ヘテロ構造化による更なる発光強度の増大が期待できる。

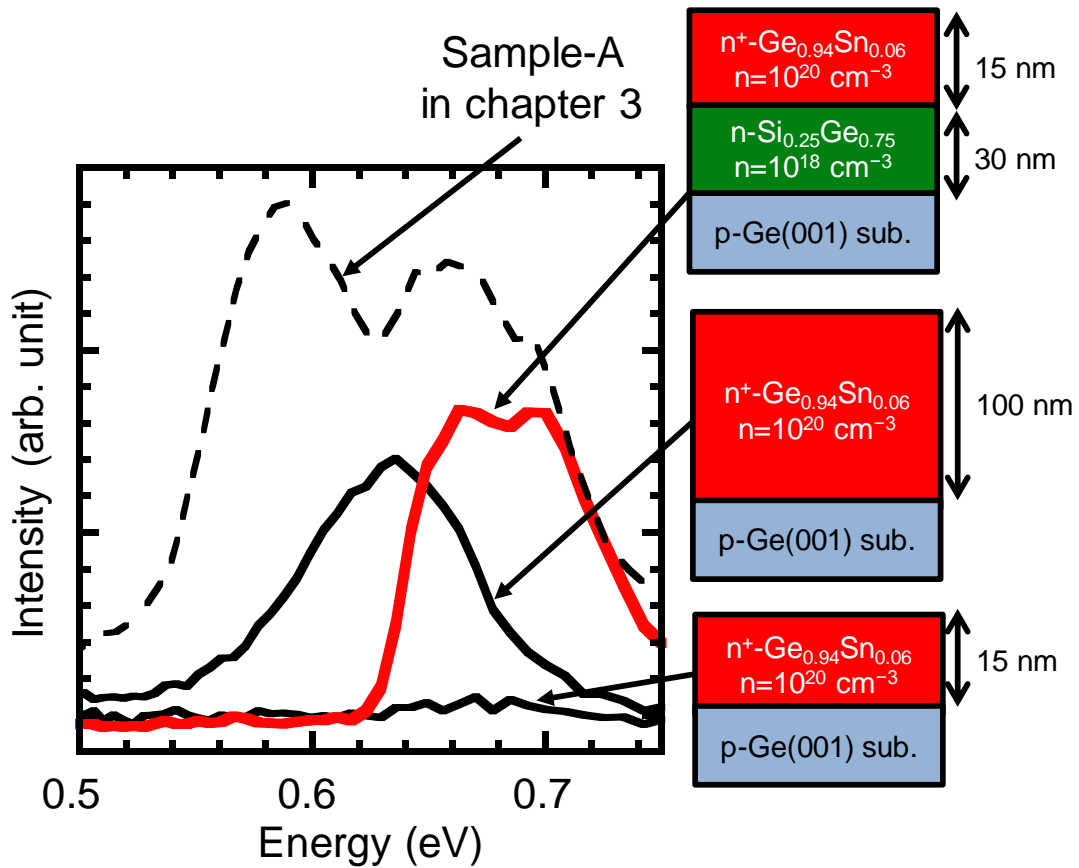


図 5.20 様々な構造を有する Sb ドープ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の PL スペクトル。測定温度は室温である。また、比較のために第 3 章で最も発光強度が高かった試料 A の PL スペクトルを破線で示す。

5.6 まとめ

$\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化と高結晶性の両立を目指して、結晶性の劣化の原因となる歪緩和に依らない $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化を試みた。具体的な手法として $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の高 Sn 組成化および n 型ドーピングによる擬似的な直接遷移化を検討した。

高 Sn 組成歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の成長には歪エネルギーの制御が重要であり、膜厚を 10 nm とすることで Ge 基板上に歪緩和せずに pseudomorphic に成長した。また、クラッド層に $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層を用いた二重ヘテロ構造は、3 層目の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の成長温度を 150 °C に低減することで Sn 析出なく形成できた。一方で、形成した二重ヘテロ構造から得られた発光強度は第 3 章で形成した二重ヘテロ構造の 1/2 であった。これは、高 Sn 組成化による結晶性の劣化に起因していると考えられる。

Sb をドーパントとして用いて形成した $\text{n}^+-\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ では、Sb ドープ濃度の増大に伴い伝導帯の電子密度の増大と Sb のサーファクタント効果による結晶性の改善により、発光強度が増大した。さらに、高濃度の n 型ドーピングにより擬似的直接遷移化を達成した。また、二重ヘテロ構造形成に向けた薄膜 $\text{n}^+-\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ においては、下層とのヘテロ界面のエネルギーバンド構造の制御が重要であることがわかった。 $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ を用いることで価電子帯および伝導帯端において 50 meV を超える大きなエネルギーバンドオフセットが形成でき、 $\text{n}^+-\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層へ効率的なキャリア閉じ込めが実現できた。 $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ をクラッド層に用いた $\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{n}^+-\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{n-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 二重ヘテロ構造による更なる発光強度増大が期待できる。

参考文献

- [1] A. A. Tonkikh, C. Eisenschmidt, V. G. Talalaev, N. D. Zakharov, J. Schilling, G. Schmidt, and P. Werner, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 032106 (2013).
- [2] T. Asano, S. Kidowaki, M. Kurosawa, N. Taoka, O. Nakatsuka, and S. Zaima, *Thin Solid Films* **557**, 159 (2014).
- [3] J. Jeon, T. Asano, Y. Shimura, W. Takeuchi, M. Kurosawa, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 04EB13 (2016).
- [4] V.R. D’Costa, J. Tolle, C.D. Poweleit, J. Kouvetakis, and J. Menéndez, *Phys. Rev. B* **76**, 035211 (2007).
- [5] T. Asano, S. Shibayama, W. Takeuchi, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, 9th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-9), Montreal, Canada, May 17-22 (2015).
- [6] W. R. Tyson and W. A. Miller, *Surf. Sci.* **62**, 267 (1977).
- [7] R. Ranjan and M. Das, *Opt. Quant. Electron.* **48**, 201 (2016).
- [8] L. D. Cloutman, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **71**, 677 (1989).
- [9] S. M. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, 2nd ed., (John Wiley and Sons. New Jersey), p. 538.
- [10] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., (John Wiley and Sons. New Jersey), p. 850.
- [11] K. L. Low, Y. Yang, G. Han, W. Fan, and Y. -C. Yeo, *J. Appl. Phys.* **112**, 103715 (2012).
- [12] O. Nakatsuka, N. Tsutsui, Y. Shimura, S. Takeuchi, A. Sakai, and S. Zaima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 04DA10 (2010).
- [13] T. Yamaha, S. Shibayama, T. Asano, K. Kato, M. Sakashita, W. Takeuchi, O. Nakatsuka, and S. Zaima, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 061909 (2016).
- [14] S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors Numerical Data and Graphical Information*, Boston: Kluwer Academic Publishers (1999).

第6章 結論

6.1 本研究の総括

Si ULSI の更なる性能向上に向けて、光電融合技術の導入が期待されている。受光素子や導波路、変調器等すでに実用化の段階にあるものが多い。光電融合実現には発光素子の集積が最大の課題である。発光素子材料としては既存の Si プロセスとの親和性の観点から IV 族元素のみからなる $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ が有力な候補である。また、室温でのレーザー発振に向けてクラッド層に $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層を導入し、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層へのキャリア閉じ込め構造が注目されている。このヘテロ構造では、効果的なキャリア閉じ込めのための $26 \text{ meV} (=k_B T @ \text{室温})$ 以上の価電子帯および伝導帯端バンドオフセットが必要とされる。本研究では、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の組成制御によりエネルギーバンド構造を変調させ、バンドオフセット量の増大を試みた。また、バンドオフセット量や結晶性が光学特性に与える影響を調査した。加えて、発光素子応用には、直接遷移半導体による発光効率の向上も必要とされる。本研究では、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接遷移化に向けて、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の歪緩和、歪 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の高 Sn 組成化、および高濃度の n 型ドーピングを検討した。これらの手法により形成したヘテロ構造について結晶性や光学特性を調査した。以下に、本研究で得られた成果をまとめる。

6.1.1 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ クラッド層によるヘテロ構造のエネルギーバンド構造および発光特性の制御

クラッド層に $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ を導入した $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造を形成し、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の組成がエネルギーバンド構造や結晶性に与える影響を調査した。また、光学特性にエネルギーバンド構造や結晶性が与える影響を調査した。

$\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層および $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の成長温度をそれぞれ 200°C および 150°C に制御することで Sn 析出なく $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造を Ge 基板に pseudomorphic にエピタキシャル成長できた。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の結晶性は下層の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の

影響を受けており、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の Si 組成の増大とともに結晶性が悪化した。これは、Si 組成の違いによる $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の最適な結晶成長温度が異なり、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の結晶性が劣化したことに起因していると考えられる。また、理論計算から $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層は Ge 基板上に pseudomorphic に成長しているため 1.3% の圧縮歪を有しており、Sn 組成が 9% であっても間接遷移型であると予測される。

$\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ界面の価電子帯端位置を見積もり、価電子帯端オフセットを算出した。価電子帯端オフセット量は Si 組成とともに増大した。また、エネルギーバンドギャップを理論計算[1]から算出し、価電子帯端に足し合わせることで伝導帯端オフセット量を評価した。特に $\text{Ge}_{0.902}\text{Sn}_{0.098}/\text{Ge}_{0.41}\text{Si}_{0.50}\text{Sn}_{0.09}$ ヘテロ界面において価電子帯および伝導帯端オフセット量は 26 meV を大きく超える 330 および 150 meV を実現した。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造による効果的なキャリア閉じ込めが期待される。

$\text{Ge}/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}$ 二重ヘテロ構造にすることで単層の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ と比較して発光強度が増大した。これは、二重ヘテロ構造化によるキャリア閉じ込め効果や表面の欠陥の低減によるものであると考えられる。さらに、クラッド層を Ge から $\text{Ge}_{0.66}\text{Si}_{0.23}\text{Sn}_{0.11}$ とすることで伝導帯端オフセット量増大による効果的なキャリア閉じ込めの実現により、発光強度が約 3 倍に増大した。一方で、 $\text{Ge}_{0.49}\text{Si}_{0.42}\text{Sn}_{0.09}$ および $\text{Ge}_{0.41}\text{Si}_{0.50}\text{Sn}_{0.09}$ をクラッド層として導入した場合、より大きなエネルギーバンドオフセット量を有しているにもかかわらず結晶性の劣化により発光強度が減少した。発光強度の増大には、効果的なキャリア閉じ込めと結晶性の高品質化の両立が重要である。

6.1.2 歪緩和による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化

$\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造中の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層の直接遷移化を歪緩和により目指した。本研究では、歪緩和の手法として仮想 Ge 基板およびイオン注入 Ge 基板を検討した。

仮想 Ge 基板上での $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の歪緩和を調査した。仮想 Ge 基板の面内傾斜が大きくなる程、上層に形成した $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の歪緩和が促進した。また、仮想 Ge 基板上に歪緩和した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層を有する $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造のエピタキシヤ

ル成長を実現した。しかし、DSRは22%にとどまってしまった。また、イオン注入Ge基板を用いた歪緩和も検討した。イオン注入後に N_2 雰囲気中で熱処理を施すことで DSR46%の $Ge_{1-x}Sn_x$ を有する $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y/Ge_{1-x}Sn_x/Ge_{1-x-y}Si_xSn_y$ 二重ヘテロ構造が形成できた。

DSR が異なる $Ge_{1-x}Sn_x$ 層を有する $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y/Ge_{1-x}Sn_x/Ge_{1-x-y}Si_xSn_y$ 二重ヘテロ構造を用いて、歪緩和が光学特性に与える影響を調査した。 $Ge_{1-x}Sn_x$ 層の DSR が 22% の二重ヘテロ構造からは欠陥由来と推測される発光ピークのみが観測された。これに対して、 $Ge_{1-x}Sn_x$ 層の DSR が 46% の二重ヘテロ構造からは欠陥由来と推測されるピークに加えて、鋭い発光ピークが観測された。理論計算から、DSR が 46% の場合、 $Ge_{1-x}Sn_x$ 層は直接遷移型であると予測され、PL 発光強度の温度依存性から観測された鋭い発光ピークは直接遷移に由来していると推定される。しかし、歪緩和の際に導入される結晶欠陥により第 3 章の間接遷移 $Ge_{1-x}Sn_x$ を用いた二重ヘテロ構造と比較して、発光強度が 1/10 程度に減少してしまった。さらに、熱処理による歪緩和の促進および結晶性の回復を試みた。300 °C、5 分間熱処理により DSR が 55% に増大し、発光強度は 1.7 倍に増大した。

6.1.3 歪 $Ge_{1-x}Sn_x$ の直接遷移化による直接遷移と高結晶性の両立

結晶性の劣化につながる歪緩和によらない $Ge_{1-x}Sn_x$ の直接遷移化手法として歪 $Ge_{1-x}Sn_x$ の高 Sn 組成化および高濃度 n 型ドーピングを検討した。

膜厚を 10 nm とすることで、Ge 基板上に歪緩和せずに Sn 組成 15% を有する $Ge_{1-x}Sn_x$ 層を成長することができた。さらに、高 Sn 組成 $Ge_{1-x}Sn_x$ を有する $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y/Ge_{1-x}Sn_x/Ge_{1-x-y}Si_xSn_y$ 二重ヘテロ構造の形成を試みた。3 層目の成長温度を 150 °C とすることで Sn 析出のない $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y/Ge_{1-x}Sn_x/Ge_{1-x-y}Si_xSn_y$ 二重ヘテロ構造の形成を実現できた。しかし、発光強度は第 3 章で述べた二重ヘテロ構造に比べて半減してしまった。XRD ω ロッキングカーブから、この発光強度の減少は結晶性の劣化に起因していると示唆された。

ドーパントとして Sb を用いて、n 型ドーピングによる擬似的な直接遷移化に取り組んだ。Sb ドープ濃度を 10^{20} cm^{-3} としても歪緩和せずに Ge 基板に pseudomorphic な成長が実現できた。Sb ドープ濃度の増大に伴いサーファクタント効果により結晶性が改善された。加えて、伝導帯

の電子密度が増大し発光が観測された。このピークの発光強度の温度依存性から擬似的な直接遷移化が示唆された。一方で、Sb ドープ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を用いた $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造からは発光は観測されなかった。これは、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 界面の価電子帯側で正孔が $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層から $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層に通り抜けることに起因していると考えられる。n 型 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ を下層とした $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ヘテロ構造では、正孔を $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層へ閉じ込めることができ、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 層からの発光が観測された。この発光強度は、二重ヘテロ構造ではないにもかかわらず第3章で述べた二重ヘテロ構造の半分程度であった。二重ヘテロ構造化による更なる発光強度の増大が期待される。

6.2 今後の展望

本研究の結果から、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ レーザーの室温動作に向けた構造として、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層をクラッド層とした $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造によるキャリア閉じ込め構造の有用性が示された。また、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の直接遷移化において結晶性や発光特性に関する知見が得られた。一方で、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ レーザーの実用化には未だ課題が残っている。

現状では、低温で報告されている $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ のレーザー発振は光励起によるものである[2, 3]。しかし、実用においては電流注入によるレーザー発振が求められる。この要求を満たすためには、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層に電極を形成し、そこから電流を注入する必要があるため、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の電気的特性が重要であると考えられる。しかし、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ においては光学特性に関する報告は多いものの、電気的特性に関しては報告が少ない。 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ の組成が電気的特性に与える影響や電極/ $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 接合の電気的特性を調査する必要がある。また、電流注入による発光特性をエレクトロルミネッセンス等により評価する必要もある。

加えて、レーザー素子応用においてはレーザー発振の閾値電流密度の低減も必要不可欠である。レーザー素子として先駆的な研究がなされている III-V 族半導体では、1970 年に二重ヘテロ構造の導入により室温での連続レーザー発振が達成された[4]。以降、量子井戸構造や短周期超格子構造、量子ドット構造の導入により段階的に閾値電流密度は減少していき、

2000 年には 1970 年と比較して約 1/50 となった[5]。本研究では、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ / $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の形成までは達成した。III-V 族の報告例を踏まえると、今後は $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造を用いた多重量子井戸構造や量子ドットの形成が有望であると考えられる。しかし、多重量子井戸構造の形成においては、総膜厚の増大による歪エネルギー蓄積が懸念される。単層の $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ において歪エネルギーの蓄積により Sn 析出や結晶性の劣化の原因になる歪緩和の発生が報告されており[6]、同様の現象が $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 多重量子井戸において危惧される。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ および $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の歪制御技術の確立が必要とされる。また、量子ドットに関しては、量子ドットそのものの形成技術の確立が課題である。

参考文献

- [1] R. Ranjan and M. Das, *Opt. Quant. Electron.* **48**, 201 (2016).
- [2] S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonik, M. Luysberg, S. Chiussi, J.M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca, and D. Grützmacher, *Nat. Photonics* **9**, 88 (2015).
- [3] D. Stange, S. Wirths, R. Geiger, C. Schulte-Braucks, B. Marzban, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Zabel, T. Stoica, J. M. Hartmann, S. Mantl, Z. Ikonik, D. Grützmacher, H. Sigg, J. Witzens, and D. Buca, *ACS Photonics* **3**, 1279 (2016).
- [4] I. Hayashi, M.B. Panish, P.W. Foy, and S. Sumski, *Appl. Phys. Lett.* **17**, 109 (1970).
- [5] Z. Alferov, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **6**, 832 (2000).
- [6] T. Asano, S. Kidowaki, M. Kurosawa, N. Taoka, O. Nakatsuka, and S. Zaima, *Thin Solid Films* **557**, 159 (2014).

謝辞

本論文は、筆者が名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻博士後期課程在学中に行った研究をまとめたものです。

本研究を行うにあたり、研究の機会を与えて頂き、また終始御教授を賜りました中塚理教授(名古屋大学大学院工学研究科)、財満鎮明教授(名古屋大学未来社会創造機構、現: 名城大学大学院理工学研究科)に謝意を表すと共に厚く御礼申し上げます。本論文をご査読頂き、貴重なご意見を頂きました岸田英夫教授、松永克志教授(名古屋大学大学院工学研究科)に厚く御礼申し上げます。本研究を進めるにあたり、多数の御指導・御助言を頂きました黒澤昌志講師(名古屋大学大学院工学研究科)に深く感謝いたします。

本研究活動において、日頃から多くの御支援・御指導頂きました坂下満男助教、柴山茂久助教(名古屋大学大学院工学研究科)、竹内和歌奈助教(名古屋大学大学院工学研究科、現: 愛知工業大学)に深く感謝いたします。共同研究者である渡邊千皓氏(既卒)、祖父江秀隆氏、Galih Ramadana Suwito 氏(既卒)に感謝いたします。日々の研究生活全般にわたり様々なご支援を頂いた松永直子氏、岩田まゆみ氏に御礼申し上げます。

本研究におけるエネルギーバンド構造の考察を理論計算より御支援頂いたドイツ・Forschungszentrum Jülich の Dan Buca 博士、Denis Rainko 氏(現: Aptiv Services Deutschland GmbH)に深く感謝いたします。

また、日々の研究生活においてお世話になりました名古屋大学大学院工学研究科財満・中塚研究室の皆様感謝いたします。特に、博士後期課程在籍中に、苦楽を共にした鈴木陽洋博士(現: 株式会社 SUMCO)、高橋恒太博士(現: キオクシア株式会社)、全智禧氏、彭英氏、土井拓馬氏に深く感謝いたします。

博士後期課程における研究奨励金を頂戴いたしました独立行政法人日本学術振興会に厚く御礼申し上げます。

最後に、博士後期課程への進学を許し、学部生時代から 9 年間不自由なく本学で学生生

活を送らせて頂いた家族に感謝いたします。

研究業績リスト

主要論文

- [1] **Masahiro Fukuda**, Takashi Yamaha, Takanori Asano, Syunsuke Fujinami, Yosuke Shimura, Masashi Kurosawa, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “Formation and characterization of $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ double heterostructures with strain-controlled $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ layers”, Mater. Sci. Semicond. Proc. **70**, pp. 156–161, (2017).
- [2] **Masahiro Fukuda**, Kazuhiro Watanabe, Mitsuo Sakashita, Masashi Kurosawa, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “Control of $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ layer lattice constant for energy band alignment in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ heterostructures”, Semicond. Sci. Technol. **32**, pp. 104008–1–8, (2017).
- [3] **Masahiro Fukuda**, Denis Rainko, Mitsuo Sakashita, Masashi Kurosawa, Dan Buca, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “Optoelectronic property of high-Si-content- $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ double heterostructure”, Semicond. Sci. Technol. **33**, pp. 124018–1–8, (2018).
- [4] **Masahiro Fukuda**, Denis Rainko, Mitsuo Sakashita, Masashi Kurosawa, Dan Buca, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “Formation and optoelectronic property of strain-relaxed $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ double heterostructures on a boron-implanted Ge(001) substrate”, Jpn. J. Appl. Phys. **58**, pp. SIIB23–1–6 (2019).

関連論文

- [1] Yosuke Shimura, Takanori Asano, Takashi Yamaha, **Masahiro Fukuda**, Wakana Takeuchi, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “EXAFS study of local structure contributing to Sn stability in $\text{Si}_y\text{Ge}_{1-y-z}\text{Sn}_z$ ”, Mater. Sci. Semicond. Proc. **70**, pp. 133–138 (2017).
- [2] O. Nakatsuka, **M. Fukuda**, M. Sakashita, M. Kurosawa, S. Shibayama, and S. Zaima,

“Development of Germanium-Tin-Related Semiconductor Heterostructures for Energy Band Design in Electronic and Optoelectronic Applications”, ECS Trans. **92**(4), pp. 41–46 (2019).

国際会議における発表

- [1] Masashi Kurosawa, **Masahiro Fukuda**, Kouta Takahashi, Mitsuo Sakashita, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “Thermophysical characterizations of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ epitaxial layers aiming for thermoelectric devices”, 9th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI-9), Montreal (Canada), 4.4.1, 2015/05/17-22 (口頭発表).
- [2] **Masahiro Fukuda**, Takashi Yamaha, Takanori Asano, Syunsuke Fujinami, Yosuke Shimura, Masashi Kurosawa, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “Formation of GeSn layer sandwiched with strain-controlled GeSiSn layers”, 9th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics and JSPS Core-to-Core Program Joint Seminar “Atomically Controlled Processing for Ultralarge Scale Integration”, Sendai (Japan), P-07, 2016/01/11-12 (ポスター発表).
- [3] **Masahiro Fukuda**, Takashi Yamaha, Takanori Asano, Syunsuke Fujinami, Yosuke Shimura, Masashi Kurosawa, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “Formation and Characterization of GeSiSn/GeSn/GeSiSn Double-Heterostructure with Strain-controlled GeSiSn layer”, 8th International SiGe Technology and Device Meeting (ISTDM2016), Nagoya (Japan), WE-PB-19, 2016/06/07-11 (ポスター発表).
- [4] **Masahiro Fukuda**, Kazuhiro Watanabe, Mitsuo Sakashita, Masashi Kurosawa, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “Control of lattice constant of $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ layer for energy band alignment in $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ heterostructure”, The 10th International Conference on Silicon Epitaxy and heterostructures (ICSI-10), Warwic (U.K.), Poster I-17, 2017/05/14-19 (ポスター発表).
- [5] **M. Fukuda**, M. Sakashita, M. Kurosawa, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “Characterization of Crystallinity and Energy Band Alignment of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ Heterostructure”,

International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017, Nagoya (Japan), P-4-3, 2017/09/29-10/01, (ポスター発表).

- [6] **Masahiro Fukuda**, Denis Rainko, Mitsuo Sakashita, Masashi Kurosawa, Dan Buca, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “Optoelectronic Characterization of $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ Double-Heterostructure with High-Si-Content $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ Layer”, 1st Joint ISTDM/ICSI 2018 Conference: 9th International SiGe Technology and Device Meeting (ISTDM)/11th International Conference on Silicon Epitaxy and Heterostructures (ICSI), Potsdam (Germany), P-38, 2018/05/27-31, (ポスター発表).
- [7] Osamu Nakatsuka, Masashi Kurosawa, **Masahiro Fukuda**, Mitsuo Sakashita, Wakana Takeuchi, and Shigeaki Zaima, “Engineering optoelectronic properties of high-Sn-content GeSn, GeSiSn, and SiSn thin films”, IEEE Photonics 2018 Summer Topicals Meeting Series, Hawaii (U.S.), 2018/07/09-11 (口頭発表).
- [8] **Masahiro Fukuda**, Mitsuo Sakashita, Masashi Kurosawa, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “Formation and Optoelectronic Characterization of Strain-relaxed $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ Double-heterostructure”, 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures and 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ACSIN-14 & ICSPM26), Sendai (Japan), 23C19, 2018/10/21-25 (口頭発表).
- [9] Osamu Nakatsuka, **Masahiro Fukuda**, Masashi Kurosawa, Mitsuo Sakashita, and Shigeaki Zaima, “GeSn-related group-IV semiconductor heterostructures for electronic and optoelectronic applications”, 12th International WorkShop on New Group IV Semiconductor Nanoelectronics, Sendai (Japan), I-03, 2018/12/06-07 (口頭発表).
- [10] Hidetaka Sofue, **Masahiro Fukuda**, Shigehisa Shibayama, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “Formation of Strain-relaxed $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ Epitaxial Layer Using Ion-implanted Ge Substrate”, 11th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials/12th International Conference on

Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2019/IC- PLANTS2019), Nagoya (Japan), 18pC13O, 2019/03/17-21 (口頭発表).

[11] Galih Ramadana Suwito, **Masahiro Fukuda**, Shigehisa Shibayama, Mitsuo Sakashita, Osamu Nakatsuka, and Shigeaki Zaima, “Crystalline and Electrical Properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ Quantum Well Structures”, Compound Semiconductor Week 2019, Nara (Japan), TuB3-6, 2019/05/19-23 (口頭発表).

[12] Osamu Nakatsuka, **Masahiro Fukuda**, Masashi Kurosawa, Shigehisa Shibayama, Mitsuo Sakashita, and Shigeaki Zaima, “GeSn-related group-IV semiconductor heterostructures for electronic and optoelectronic applications”, 2019 IEEE Photonics Society Summer Topical Meeting Series, Florida (U.S.), 2019/07/08-10 (口頭発表)

[13] Hidetaka Sofue, **Masahiro Fukuda**, Shigehisa Shibayama, Shigeaki Zaima, and Osamu Nakatsuka, “Strain Relaxation of $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ Epitaxial on Ge substrate Using Implantation Method”, International Conference on Solid State Devices and Mterials 2019 (SSDM2019), Nagoya (Japan), F-6-05, 2019/09/02-05 (口頭発表).

[14] **Masahiro Fukuda**, Mitsuo Sakashita, S. Shibayama, Masashi Kurosawa, Shigeaki Zaima, and Osamu Nakatsuka, “Optoelectronic Property of GeSn and GeSiSn Heterostructure”, International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019, Nagoya (Japan), A3-P-29, 2019/11/01-03 (ポスター発表).

[15] **Masahiro Fukuda**, Jihee Jeon, Shigehisa Shibayama, Mitsuo Sakashita, Masashi Kurosawa, and Osamu Nakatsuka, “8th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces (ISCSI-8), Sendai (Japan), FP1-4 (口頭発表).

国内学会・シンポジウム等における発表

[1] 黒澤昌志, **福田雅大**, 高橋恒太, 坂下満男, 中塚理, 財満鎮明, “熱電素子応用を目指した GeSn 単結晶薄膜の熱物性評価”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学(神奈川), 11a-D7-11, 2015/03/11-14 (口頭発表).

- [2] **福田雅大**, 山羽隆, 浅野孝典, 藤浪俊介, 黒澤昌志, 中塚理, 財満鎮明, “ $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ接合の形成および結晶性評価”, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知), 13p-2W-15, 2015/09/13-16 (口頭発表).
- [3] **福田雅大**, 山羽隆, 浅野孝典, 藤浪俊介, 志村洋介, 黒澤昌志, 中塚理, 財満鎮明, “ $\text{GeSiSn}/\text{GeSn}/\text{GeSiSn}$ 二重ヘテロ構造の結晶性に対する GeSiSn 層の歪の影響”, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学(東京), 20p-H112-1, 2016/03/19-22 (口頭発表).
- [4] **福田雅大**, 山羽隆, 浅野孝典, 藤浪俊介, 志村洋介, 黒澤昌志, 中塚理, 財満鎮明, “ $\text{GeSiSn}/\text{GeSn}/\text{GeSiSn}$ 二重ヘテロ構造形成および GeSiSn 層の歪が結晶性へ与える影響”, 第 4 回応用物理学会スチューデントチャプター東海地区学術講演会, 名古屋大学(愛知), B9, 2016/10/29 (口頭発表).
- [5] **福田雅大**, 山羽隆, 浅野孝典, 藤浪俊介, 志村洋介, 黒澤昌志, 中塚理, 財満鎮明, “ $\text{GeSiSn}/\text{GeSn}/\text{GeSiSn}$ 積層構造の形成および結晶物性の評価”, 第 16 回日本表面科学会中部支部学術講演会, 名古屋大学(愛知), 7, 2016/12/17 (口頭発表).
- [6] 渡邊千皓, **福田雅大**, 坂下満男, 黒澤昌志, 中塚理, 財満鎮明, “ Ge バッファ層導入による $\text{Si}(001)$ 基板上への歪緩和 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の形成”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜(神奈川), 14a-318-5, 2017/03/14-17 (口頭発表).
- [7] **福田雅大**, 坂下満男, 黒澤昌志, 中塚理, 財満鎮明, “混晶組成および歪制御による $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ ヘテロ構造のエネルギーバンド構造制御”, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡国際会議場(福岡), 8p-C19-3, 2017/09/05-08 (口頭発表).
- [8] **福田雅大**, Denis Rainko, 坂下満男, 黒澤昌志, Dan Buca, 中塚理, 財満鎮明, “ $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ接合の光電特性評価”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学(東京), 20a-F214-6, 2018/03/17-20 (口頭発表).
- [9] 祖父江秀隆, **福田雅大**, 中塚理, 財満鎮明, “イオン注入基板による $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ エピタキシャル層の歪緩和促進”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知), 18a-235-2, 2018/09/18-21 (口頭発表).

- [10] **福田雅大**, 坂下満男, 黒澤昌志, 中塚理, 財満鎮明, “高 Si 組成歪緩和 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造の形成および光電特性評価”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場(愛知), 18a-235-1, 2018/09/18-21 (口頭発表).
- [11] 祖父江秀隆, **福田雅大**, 中塚理, 財満鎮明, “イオン注入基板を用いた歪緩和 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 層の形成”, 第 6 回応用物理学会スチューデントチャプター東海地区学術講演会, 名古屋大学(愛知), A6, 2018/11/25 (口頭発表).
- [12] **福田雅大**, 坂下満男, 柴山茂久, 黒澤昌志, 中塚理, 財満鎮明, “高 Si 組成 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y/\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x/\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 二重ヘテロ構造エネルギーバンド構造および光電物性評価”, 電子デバイス界面テクノロジー研究会(第 24 回), 東レ研修センター(静岡), 6-3, 2019/01/25-26 (口頭発表)【安田賞】
- [13] 祖父江秀隆, **福田雅大**, 柴山茂久, 中塚理, 財満鎮明, “Raman 分光法を用いたイオン注入 Ge 基板表面の結晶損傷評価”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学(東京), 12a-M113-1, 2019/03/09-12 (口頭発表).
- [14] 祖父江秀隆, **福田雅大**, 柴山茂久, 中塚理, 財満鎮明, “イオン注入法による IV 族半導体混晶薄膜の歪緩和促進機構について”, シリコン材料・デバイス研究会(SDM), 名古屋大学(愛知), 4, 2019/06/21 (口頭発表).
- [15] **福田雅大**, 全智禧, 柴山茂久, 坂下満男, 黒澤昌志, 中塚理, “高濃度 Sn ドーピングによる $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ のフォトルミネッセンス発光強度の増大”, 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学(北海道), 19a-E313-10, 2019/09/18-21 (口頭発表).

受賞

- [1] **福田雅大**, “日本化学会東海支部長賞”, 公益財団法人日本化学会, 2017/03/25.
- [2] **福田雅大**, “安田賞”, 電子デバイス界面テクノロジー研究会(第 24 回), 2019/01/26.